

Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen und
zur Esterverseifung sowie zum Verhalten von anorganischen
Materialien in überkritischem Wasser

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Wolfgang Henk

aus Ochtendung

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H.J. Lindner
Tag der Einreichung:	30.04.2004
Tag der mündlichen Prüfung:	21.06.2004

Darmstadt 2004

Diese Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. H. Vogel in der Zeit von Juli 1999 bis April 2004 durchgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel, der mir diese interessante Arbeit ermöglichte und jederzeit am Fortgang der Arbeit interessiert war.

Bedanken möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre Hilfsbereitschaft sowie für ihre mentale Unterstützung.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	AUFGABENSTELLUNG.....	4
3	GRUNDLAGEN	5
3.1	PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON WASSER	5
3.1.1	<i>Allgemeine physikalische Eigenschaften.....</i>	<i>5</i>
3.1.2	<i>Physikalische Eigenschaften unter Reaktionsbedingungen</i>	<i>7</i>
3.2	KORROSION	13
3.3	KERAMISCHE MATERIALIEN.....	14
3.3.1	<i>Korrosion von Keramiken</i>	<i>16</i>
3.4	REAKTIONEN IN NAH- UND ÜBERKRITISCHEM WASSER.....	18
3.4.1	<i>Dehydratisierung von Alkoholen.....</i>	<i>18</i>
3.4.2	<i>Esterspaltung.....</i>	<i>21</i>
3.4.3	<i>Hydrierung von Olefinen.....</i>	<i>23</i>
3.5	KINETIK IN SCW	24
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	27
4.1	APPARATIVER AUFBAU	27
4.1.1	<i>Kontinuierliche Korrosionsanlage.....</i>	<i>27</i>
4.1.2	<i>Treibstrahlreaktor-Anlage (automatisiert)</i>	<i>28</i>
4.1.3	<i>Treibstrahlreaktor-Anlage (Eigenbau)</i>	<i>29</i>
4.2	VERSUCHE IN NAH- UND ÜBERKRITISCHEM WASSER.....	30
4.2.1	<i>Korrosionsversuche.....</i>	<i>30</i>
4.2.2	<i>Reaktionen.....</i>	<i>30</i>
4.2.3	<i>Hydrierung</i>	<i>31</i>
4.3	ANALYTIK.....	32
5	ERGEBNISSE	34
5.1	KORROSIONSVERSUCHE IN NAH- UND ÜBERKRITISCHEM WASSER	34
5.2	VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON KATALYSATOREN	39
5.3	REAKTIONEN IN NAH- UND ÜBERKRITISCHEM WASSER	40
5.3.1	<i>Einfache Alkohole zu Olefinen</i>	<i>41</i>
5.3.2	<i>1,4-Butandiol zu THF.....</i>	<i>51</i>
5.3.3	<i>Esterhydrolyse.....</i>	<i>55</i>
5.4	KINETIK DER ESTERSPALTUNGEN.....	60
5.5	HYDRIERUNG IN NAH- UND ÜBERKRITISCHEM WASSER	64

6	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	72
6.1	VERSUCHE ZUR KORROSION.....	72
6.2	REAKTIONEN IN NAH- UND ÜBERKRITISCHEM WASSER	73
6.2.1	<i>Reaktionen von einfachen Alkoholen</i>	<i>73</i>
6.2.2	<i>Reaktion von 1,4-Butandiol.....</i>	<i>76</i>
6.2.3	<i>Esterverseifung.....</i>	<i>79</i>
6.2.4	<i>Einfluss von Salzen auf die Reaktionen.....</i>	<i>82</i>
6.3	KINETIK DER ESTERVERSEIFUNG.....	85
6.4	VERSUCHE ZUR HYDRIERUNG IN NAH- UND ÜBERKRITISCHEM WASSER	89
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	90
8	LITERATUR	93
9	ANHANG	97
9.1	REM-AUFNAHMEN DER UNTERSUCHTEN KERAMIKEN.....	97
9.1.1	<i>REM-Aufnahmen der Al₂O₃-Keramiken.....</i>	<i>97</i>
9.1.2	<i>REM-Aufnahmen der TiO₂-Keramiken</i>	<i>103</i>
9.1.3	<i>REM-Aufnahmen herkömmlicher Materialien</i>	<i>116</i>
9.2	OBERFLÄCHENUNTERSUCHUNGEN AN DEN KERAMISCHEN MATERIALIEN.....	118
9.3	XRD-AUFNAHMEN	119

1 Einleitung

Die Nutzung von Biomasse zur Energie- und Stoffgewinnung wird in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen. Bei einer jährlich gebildeten Biomasse von 200 Mrd. t hat man große Mengen eines Rohstoffs zur Verfügung, der z. T. heute noch als Abfall behandelt wird.^[1] Die Energiegewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen hat den Vorteil, dass nicht mehr CO₂ entsteht als von den Pflanzen beim Wachstum verbraucht wurde. Angesichts der drohenden globalen Erwärmung durch die Verfeuerung fossiler Brennstoffe könnte die Nutzung von Biomasse zur Senkung des weltweiten CO₂-Ausstoßes beitragen.

Durch die Verbrennung in überkritischem Wasser (SCW) kann aus feuchter Biomasse effizient Energie in Form von Wärme produziert werden. Auf der anderen Seite können nachwachsende Rohstoffe in überkritischem Wasser zur Herstellung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Methan verwendet werden.^[2] Hiermit ist es möglich, umweltfreundlich Wasserstoff zu produzieren, der dann z. B. in Brennstoffzellen oder Verbrennungsmotoren genutzt werden kann. Erst durch eine CO₂-neutrale Wasserstoffgewinnung - momentan wird Wasserstoff überwiegend aus fossilen Rohstoffen gewonnen – macht es ökologisch gesehen erst Sinn, Brennstoffzellen zu betreiben. Biomasse kann in SCW in verschiedenen Prozessen einmal zur Wasserstoff- und einmal zur Kohlenmonoxid-Herstellung umgesetzt werden. Werden diese Gase gereinigt und entsprechend gemischt erhält man Synthesegas, das anschließend in konventionellen petrochemischen Anlagen weiterverwendet werden kann.

Einige Nutzungen von Biomasse sind schon seit längerer Zeit etabliert, so z. B. die Vergärung von Biomasse zu Biogas, das hauptsächlich aus Methan besteht. Biotechnologisch kann aus Kohlenhydraten Ethanol, Essigsäure oder Milchsäure herzustellen. Diese Stoffe können etwa zu Ethen bzw. Acrylsäure umgewandelt werden und als wertvolle chemische Zwischenprodukte weiterverwendet werden. Die Gewinnung von Biodiesel aus Rapsöl wird schon seit Jahren praktiziert. Eine Übersicht der Folgeprodukte zeigt Abb. 1.1.

Kohlehydrat - Stammbaum

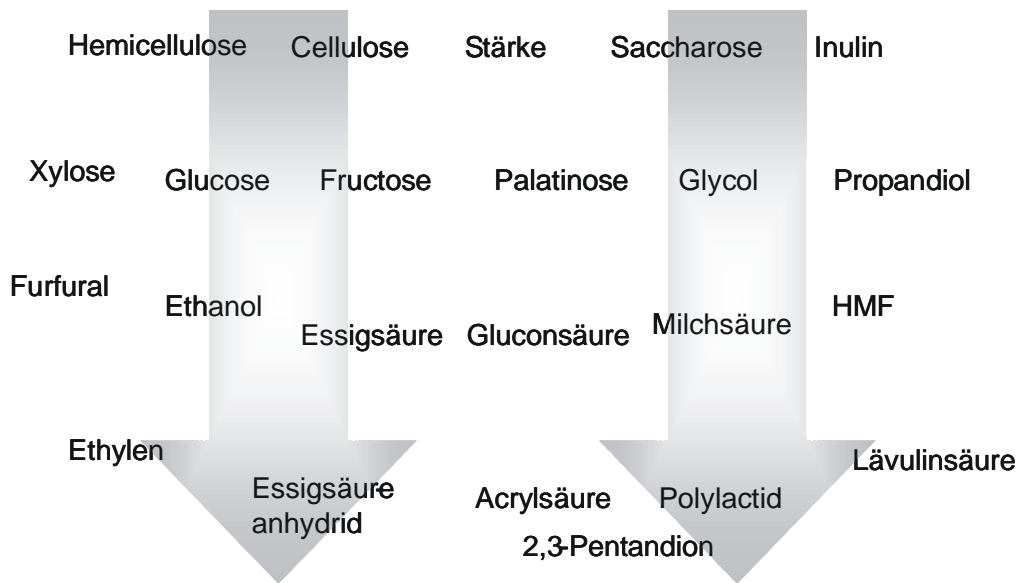
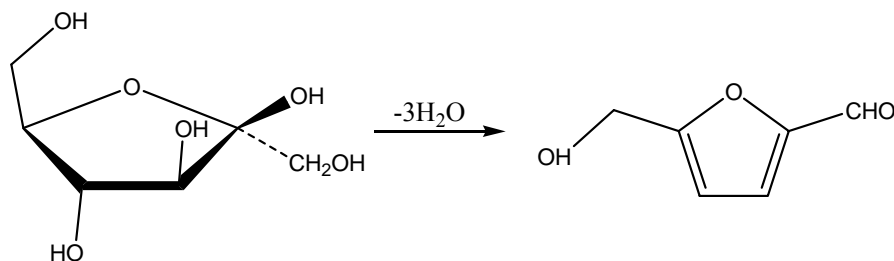


Abb. 1.1: Folgeprodukte aus Kohlehydraten.

Problematisch bei der chemischen Nutzung von Kohlehydraten ist die Überfunktionalität durch viele OH-Gruppen. Dadurch ist eine selektive Folgechemie schwierig zu realisieren. Mit 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) hat man einen Stoff gefunden der eine Schlüsselstellung zwischen Kohlehydrat- und Petrochemie einnimmt. Analog zur Terephthalsäure aus Erdöl kann man auf Basis von HMF eine Folgechemie (z. B. Kunststoffe) aufbauen.^[3]

HMF lässt sich durch säurekatalysierte Dehydratisierung von D-Fructose oder anderen fructosehaltigen Kohlehydraten synthetisieren.^[4]



Die Nutzung von kohlehydrathaltiger Biomasse durch eine Umsetzung in überkritischem Wasser könnte über dieses Zwischenprodukt fossile Rohstoffe ersetzen.

Überkritische Fluide sind Medien jenseits der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks, bei denen Flüssig- und Gasphase nicht mehr zu unterscheiden sind. Entdeckt wurde

dieses Phänomen 1821 von Baron Charles Cagniard de la Tour, von ihm stammt auch die Bezeichnung „überkritischer“ Zustand.^[5]

Seit den 60er Jahren besteht verstärktes Interesse an überkritischen Fluiden (SCF) in der Forschung. Prozesse wie die Extraktion mit überkritischem CO₂ (Coffein, Hopfen) sind seit Jahrzehnten etabliert.^[6, 7] Erwähnenswert sind RESS (rapid expansion of supercrit. solution) und die SAS (supercrit. antisolvent)-Technik, beides etablierte Verfahren, um bestimmte Partikelgrößen herzustellen.^[8, 9] Überkritische Fluide werden auch in der Chromatographie eingesetzt (SFC: supercrit. fluid chromatographie).^[10]

Überkritisches Wasser wurde vor allem in Hinblick auf den Abbau refraktärer Substanzen mittels der überkritischen Wasser Oxidation (SCWO) untersucht.^[11, 12] Hierbei werden schwer abbaubare Abfälle mit Sauerstoff in SCW umgesetzt. In den letzten Jahren wurden hierzu auch industrielle Anlagen gebaut.

Interessant ist SCW wegen seiner toxikologischen Unbedenklichkeit und der Variationsbreite seiner physikalischen Eigenschaften. Die Löslichkeit unpolarer, organischer Substanzen sowie die von z. B. Salzen lässt sich über einen großen Bereich steuern. Genauso hat man Einfluss auf Reaktionswege; unter bestimmten Voraussetzungen sind unpolare Übergangszustände polaren gegenüber bevorzugt, dies kann man durch Druck- und Temperaturvariation ändern.

Im Gegensatz zum Einsatz von überkritischem CO₂ mit moderaten kritischen Daten (31 °C, 7,4 MPa) benötigt man für die Verwendung von SCW mit kritischen Bedingungen von 374 °C und 22,1 MPa einen höheren Aufwand. Hinzu kommt eine z.T. hohe Korrosivität, die den ohnehin hohen apparativen Aufwand problematisch werden lässt. Die Suche nach geeigneten Reaktormaterialien war lange Zeit Gegenstand der Forschung.^[13] Heutzutage gibt es, je nach Bedarf, einige brauchbare Konzepte^[14], so dass man zugeschnitten auf konkrete Anwendungen Materialien zur Verfügung hat.

2 Aufgabenstellung

Kohlehydrate enthalten überwiegend Sauerstofffunctionalitäten wie die Alkohol-, die Carbonyl- oder die Esterfunktion. Die große Vielfalt der Moleküle wie auch die hohen Funktionalitäten machen es schwierig, die potentiellen Reaktionswege in überkritischem Wasser vorherzusagen. Aus diesem Grund werden einfache Modellsubstanzen untersucht, die funktionelle Einheiten der Kohlehydrate aufweisen.

In dieser Arbeit werden Reaktionen von Alkoholen und Estern in reinem SCW als auch unter Zusatz von Salzen untersucht, da in Biomasse immer Mineralien enthalten sind. Als Salze werden Zink, Magnesium und Natriumsulfat eingesetzt. Chloride wurden aufgrund der hohen Korrosivität nicht eingesetzt. Untersucht werden die Reaktionen von:

- *iso*-Propanol
- *n*-Butanol
- *iso*-Butanol
- *tert*-Butanol
- 1,4-Butandiol
- Essigsäureethylester
- Propionsäureethylester

Dass Alkohole in SCW dehydratisieren, ist aus vorhergehenden Arbeiten bekannt.^[15]

Daneben werden in dieser Arbeit keramische Materialien in Bezug auf Stabilität und Einsatzmöglichkeit als Trägermaterial für katalytisch aktive Substanzen in nah- und überkritischem Wasser untersucht. Aluminium- und Titanoxid-Keramiken haben sich in vorhergehenden Arbeiten als aussichtsreich erwiesen.^[16, 17] Hinreichend stabile Materialien werden auch in nah- und überkritischer Essigsäure getestet.

Exemplarisch für eine heterogen katalysierte Reaktion wird die Hydrierung von Cyclohexen an einem Platinkatalysator untersucht. Hierbei wird Cyclohexen in situ aus Cyclohexanol und der erforderliche Wasserstoff in situ aus Ameisensäure dargestellt. Als Träger dient eine zuvor untersuchte, kommerzielle Titanoxid-Keramik.

3 Grundlagen

3.1 Physikalische Eigenschaften von Wasser

3.1.1 Allgemeine physikalische Eigenschaften

In Abb. 3.1 ist das pVT -Diagramm, in Abb. 3.2 die Dampfdruckkurve des Wassers dargestellt, die am Tripelpunkt (0,01 °C / 0,06 mbar) beginnt und am kritischen Punkt (374 °C / 221 bar) endet.

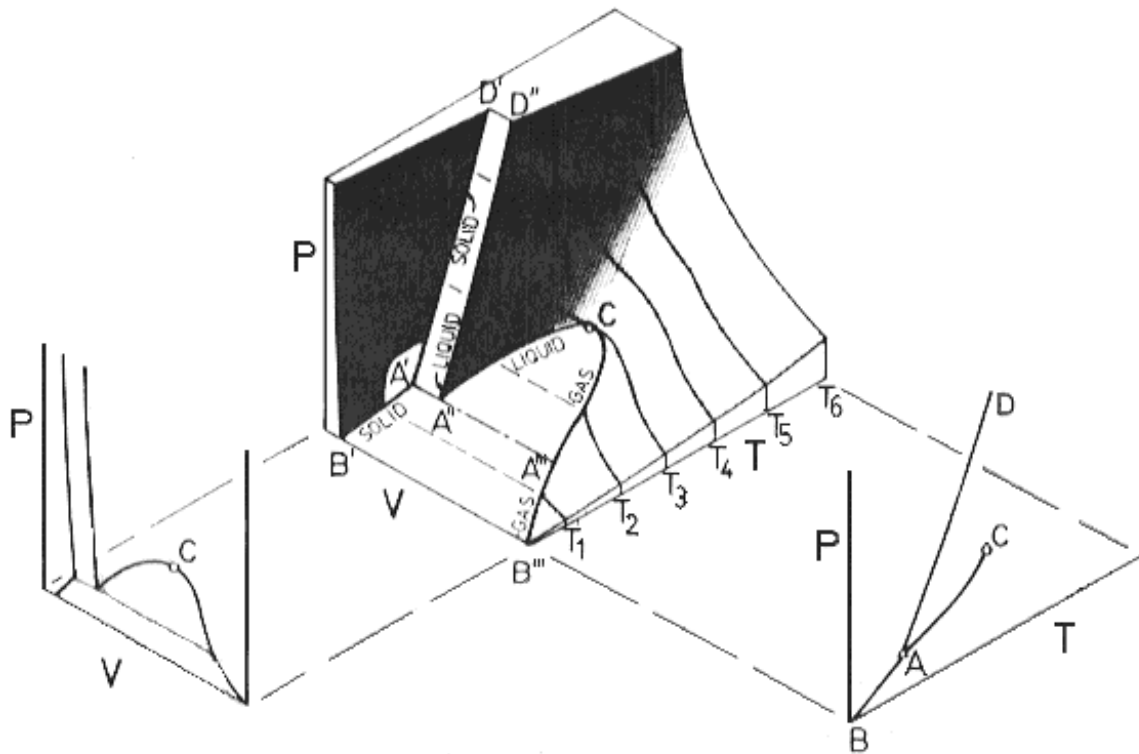


Abb. 3.1: pVT - Diagramm von Wasser.

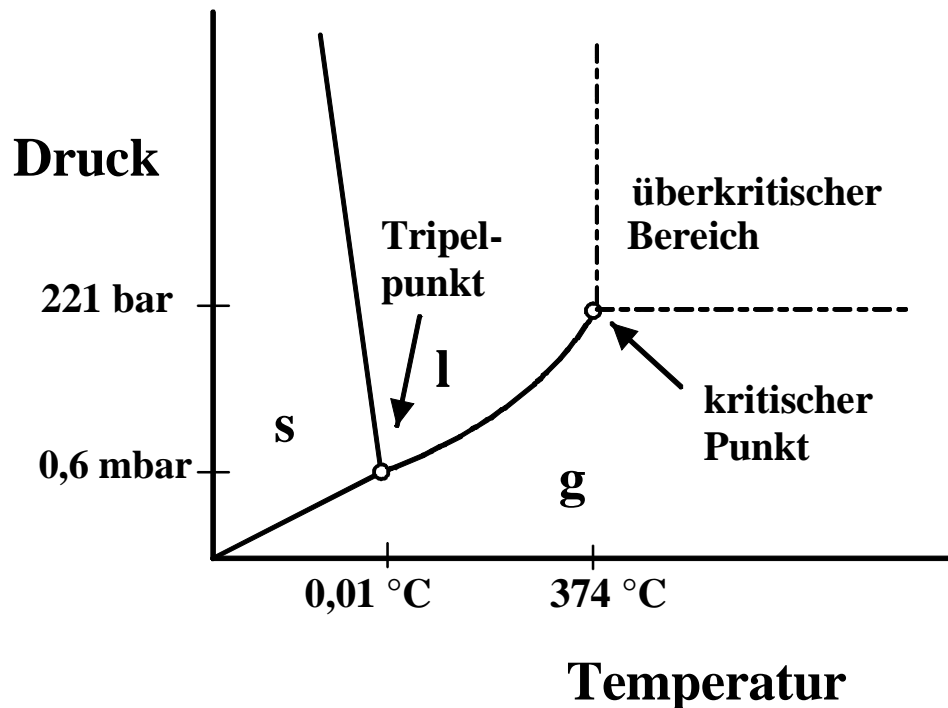


Abb. 3.2: pT -Diagramm von Wasser.

Eine Besonderheit von Wasser ist die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken. Dies wird bedingt durch die gewinkelte Struktur und die Polarität der Bindung. Aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrücken ist Eis weniger dicht als Wasser; die Dichteanomalie (höchste Dichte bei 4 °C) lässt sich ebenfalls damit erklären. Wegen der Abstoßung der freien Elektronenpaare ist der H-O-H Winkel mit 104,5 ° kleiner als der Tetraederwinkel von 109,5 °. Abb. 3.3 zeigt die Struktur des Wassermoleküls in der Gasphase.

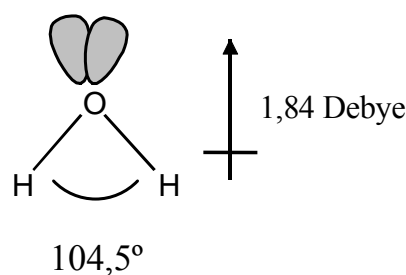


Abb. 3.3: Struktur des Wassermoleküls.

Eis hat unter gewöhnlichen Bedingungen β -Tridymit Struktur (hexagonales Eis oder Eis I): Ein Sauerstoffatom ist tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben, wobei die Wasserstoffatome zwischen den Sauerstoffatomen liegen. Im flüssigem Zustand ist keine Fernordnung wie im Eis I vorhanden, wohl aber eine Nahordnung: Neben einzelnen Molekülen liegen Einheiten von mehreren Molekülen vor, die über Wasserstoffbrücken verbunden sind.

Ein weitere Besonderheit von Wasser ist die Dissoziation zu H_3O^+ und OH^- , die Gleichgewichtskonstante (K_w -Wert) liegt bei Standardbedingungen bei 10^{-14} .

Wasser ist bei Standardbedingungen ein sehr gutes Lösungsmittel für polare Stoffe. Das Dipolmoment von 1,84 Debye und die relative Dielektrizitätszahl von 78,5 zeigen die starke Polarität von Wasser an. Gelöste polare Stoffe sind „hydratisiert“, d. h. die Wassermoleküle lagern sich entsprechend der jeweiligen Ladung mit der negativen bzw. positiven Seite um die Stoffe an. Tab. 3.1 zeigt eine Übersicht einiger physikalischer Eigenschaften.

Tab. 3.1: Physikalische Daten von Wasser bei 25 °C und 1013 mbar.

Dichte / kg m^{-3}	Wärmekapazität / $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	Verdampfungsenthalpie / kJ kg^{-1} (100 °C)	Dipolmoment / Debye	Dielektrizitäts- zahl
997,1	4,19	2445,6	1,84	78,5

3.1.2 Physikalische Eigenschaften unter Reaktionsbedingungen

Wasser zeigt im überkritischen Zustand erstaunliche Phänomene: Unpolare, in Wasser unter Standardbedingungen unlösliche organische Substanzen haben eine hohe Löslichkeit. Die Dichte von SCW ist ähnlich der von flüssigem Wasser, der Diffusionskoeffizient und die Viskosität sind eher gasähnlich. Die Dichte ändert sich im überkritischen Zustand stark, in vielen Arbeiten wird auch die Dichte anstelle von Druck angegeben. Eine Darstellung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dichte zeigt Abb. 3.4.^[18] Die größten Änderungen liegen im Bereich des kritischen Punktes.

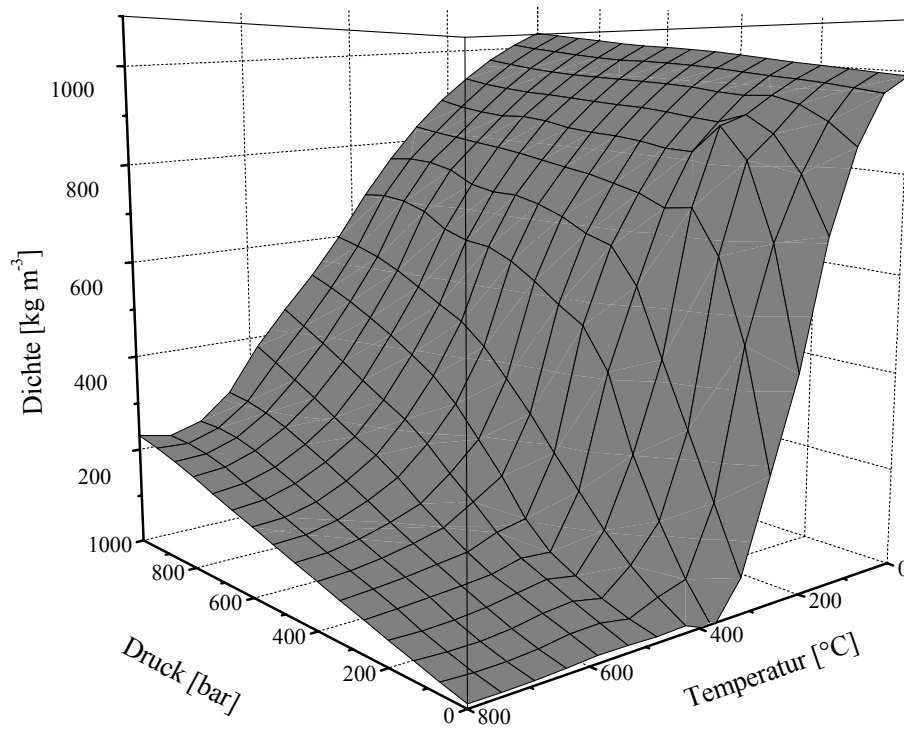


Abb. 3.4: Dichte von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.^[18]

Die dynamische Viskosität η ist ein Maß für die innere Reibung eines Fluids. Bei so genannten newtonschen Flüssigkeiten ist die angelegte Schubspannung τ dem Geschwindigkeitsgefälle proportional. Die Proportionalkonstante wird η genannt.

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx}.$$

Abb. 3.5 zeigt die Druck- und Temperaturabhängigkeit für Wasser, die Werte stammen aus der Literatur.^[19] Die Viskosität zeigt eine sehr geringe Druckabhängigkeit, mit steigender Temperatur fällt sie stark ab und nimmt oberhalb der kritischen Temperatur kleine, gasähnliche Werte an.

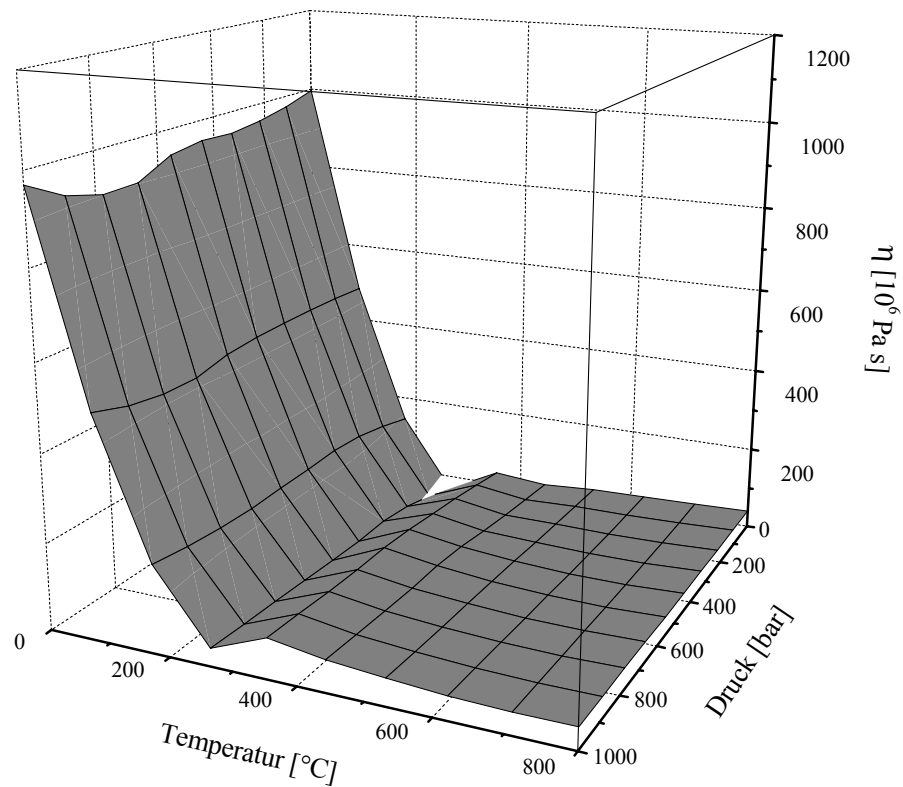


Abb. 3.5: Dynamische Viskosität von Wasser als Funktion von Druck und Temperatur.^[19]

Ein Maß für die Beweglichkeit der Moleküle ist der Selbstdiffusionskoeffizient. Dieser ist in der Arbeit von Lamb^[20] für zahlreiche Werte gemessen worden. Abb. 3.6 zeigt eine graphische Darstellung der Druck- und Temperaturabhängigkeit.

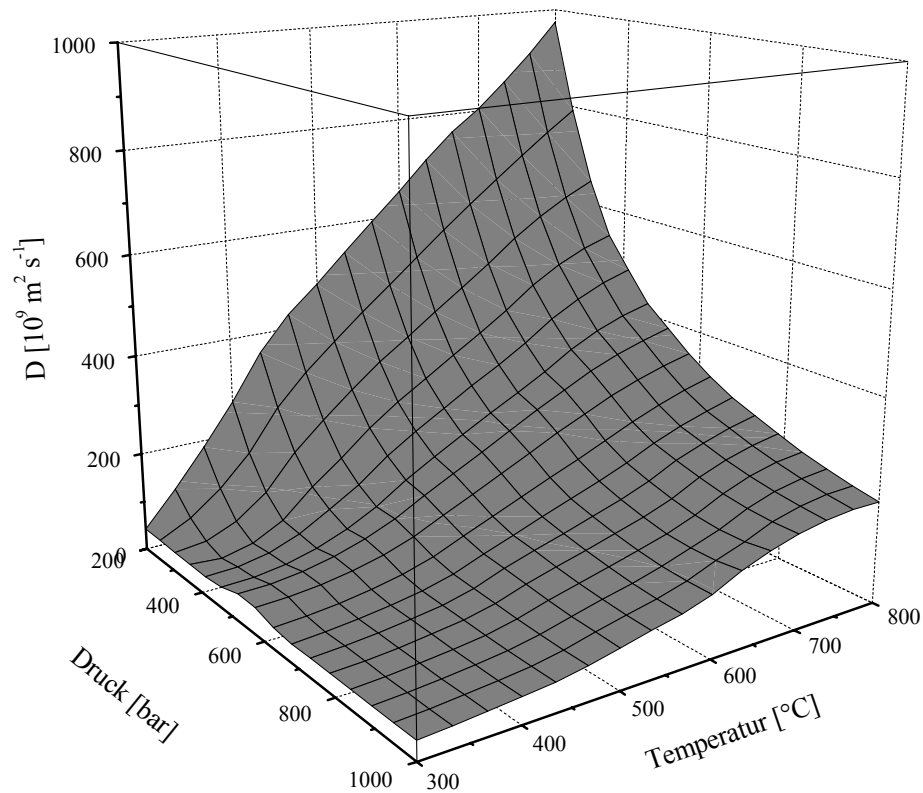


Abb. 3.6: Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser als Funktion von Druck und Temperatur.^[20]

Um die Polarität von Lösungsmitteln zu charakterisieren, bedient man sich der relativen Dielektrizitätszahl. Wasser hat unter Standardbedingungen eine relative Dielektrizitätszahl von 78,5 und ist mit diesem hohen Wert ein gutes Lösungsmittel für polare Stoffe. Im überkritischen Zustand nimmt der Wert stark ab und sinkt z.T. bis auf den Wert des Paraffins. Damit lässt sich die gute Löslichkeit von organischen Substanzen und Gasen in SCW erklären. Von Uematsu wurden über einen breiten Druck- und Temperaturbereich Werte ermittelt.^[21] Die relative Dielektrizitätszahl hat eine geringe Druckabhängigkeit und nimmt mit steigender Temperatur ab (Abb. 3.7).

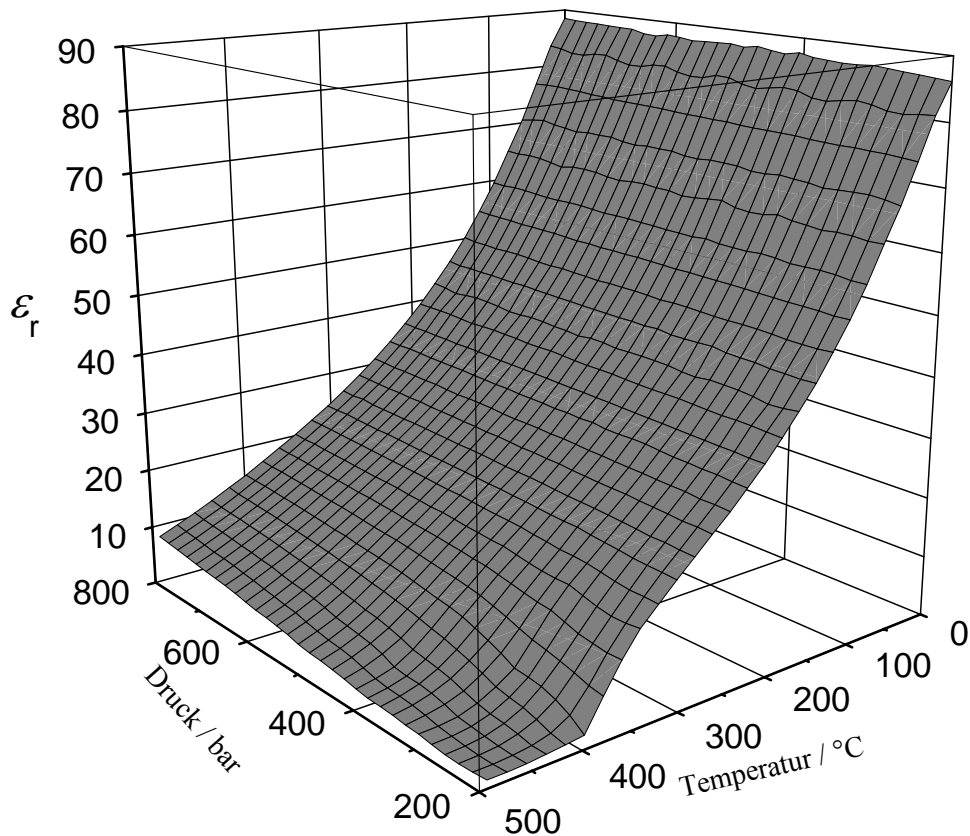


Abb. 3.7: Druck- und Temperaturabhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl.^[21]

Eine Besonderheit von Wasser ist die Dissoziation in Hydronium und Hydroxid-Ionen. Im überkritischen Zustand ist die Konzentration der Ionen sehr klein, hohe Konzentrationen liegen zum Teil im nahkritischen Bereich vor. In der Arbeit von Marshall^[22] wurde eine Gleichung zur Interpolation des pK_w -Werts ermittelt. Eine Darstellung der Druck und Temperaturabhängigkeit des pK_w -Werts zeigt Abb. 3.8.

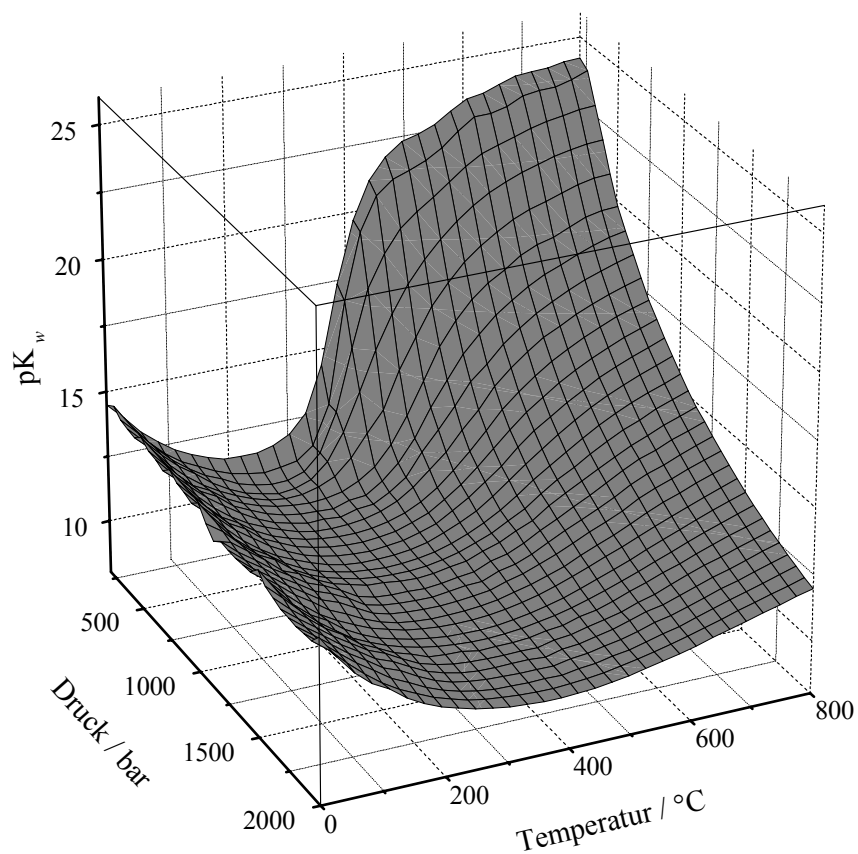


Abb. 3.8: Druck- und Temperaturabhängigkeit des pK_w -Werts.^[22]

Eine Übersicht wichtiger physikalischer Eigenschaften unter Reaktionsbedingungen liefert Tab. 3.2.

Tab. 3.2: Physikalische Eigenschaften unter Reaktionsbedingungen.

25 MPa			380 °C			40 MPa		
$T/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	pK_w	p/MPa	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	pK_w	$T/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	pK_w
330	681,1	11,03	28	512,1	12,19	330	712,9	10,79
350	625,7	11,33	32	550,6	11,81	350	672,1	10,96
370	540,4	11,97	36	575,7	11,58	370	623,4	11,22
380	450	12,87				390	562	11,64
390	216,8	16,64				410	477,9	12,39
410	145,2	18,67						

3.2 Korrosion

Als Korrosion bezeichnet man die durch chemischen oder elektrochemischen Angriff entstehende Verschlechterung der Eigenschaften von Werkstoffen, meist Metallen. Bei der chemischen Korrosion findet der Angriff in direkter Umgebung statt, bei der elektrochemischen Korrosion gibt es zwei Teilreaktionen mit Elektronentransport. Einen mechanischen Oberflächenangriff bezeichnet man als Erosion, beim Angriff von ausgasenden Flüssigkeiten spricht man von Kavitation.

Die Korrosion gehört neben Bruch und Verschleiß zu den Möglichkeiten, die zum Versagen eines Werkstoffs führen (Abb.3.9).^[23]

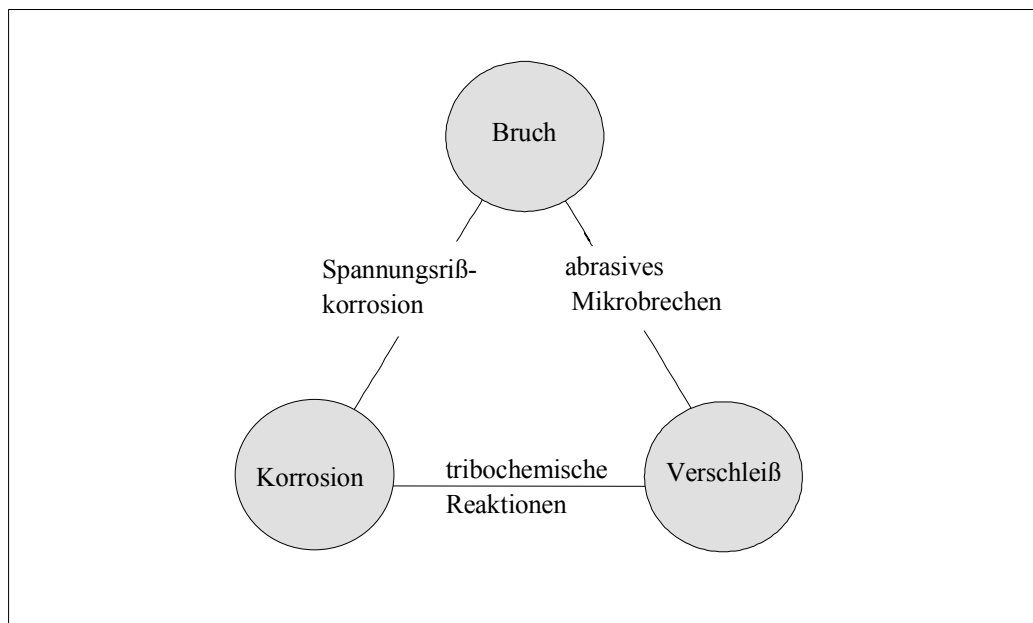
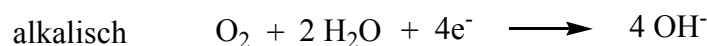
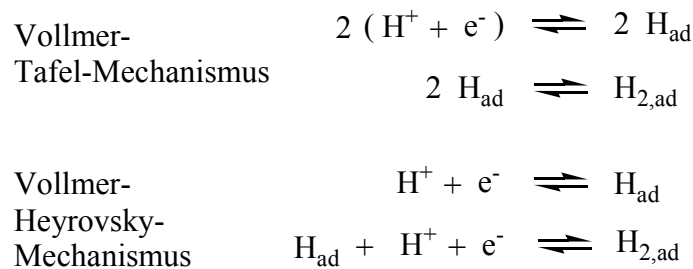


Abb.3.9: Übersicht über das Versagen von Werkstoffen.

Die Oxidation eines Metalls durch Säureprotonen wie etwa von Zink ist ein Beispiel für eine rein chemische Korrosion. Die elektrochemische Korrosion zeichnet sich durch Bildung eines Lokalelements aus, d. h. ein Elektronentransport zu einer, an anderer Stelle verlaufender Reduktion, findet statt (Abb. 3.10). Die häufigsten sind Säure- und Sauerstoffkorrosion. Bei der Säurekorrosion wird Wasserstoff reduziert, bei der Sauerstoffkorrosion O_2 . Die Sauerstoffreduktion läuft, abhängig vom Medium, nach folgenden Gleichungen ab:



Die für die Säurekorrosion verantwortliche Wasserstoffreduktion läuft nach zwei unterschiedlichen Mechanismen ab. Zunächst bildet sich in der Volmer-Reaktion aus einem Proton und einem Elektron ein adsorbiertes Wasserstoffatom. Entweder assoziieren zwei dieser adsorbierten Wasserstoffatome (Tafel-Reaktion), oder ein adsorbiertes Wasserstoffatom reagiert wiederum mit einem Proton und einem Elektron (Heyrovsky-Reaktion). In beiden Fällen resultiert daraus molekularer adsorbierter Wasserstoff.^[24]



Entsprechend der Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe wird der „unedlere“ Stoff oxidiert. Hier sei im übrigen auf die Literatur verwiesen.^[25]

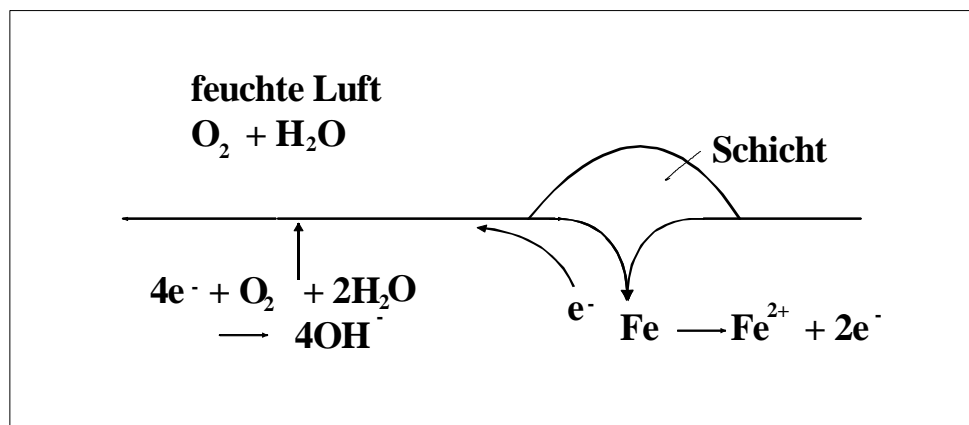


Abb. 3.10: Lokalelemente beim „Rosten“ von Eisen.

3.3 Keramische Materialien

Als Keramiken bezeichnet man im allgemeinen Erzeugnisse mit tonmineralhaltigem Grundstoff, man spricht auch von Keramiken im klassischen Sinn. Ein wichtiges Tonmineral ist Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$. Zur Herstellung von Tonwaren oder Keramiken müssen den Tonmineralien noch Magerungsmittel (z. B. Quarzsand SiO_2) und Flußmittel (meist Orthoklas $K[AlSi_3O_8]$) zugesetzt werden. Die Mischung wird dann gebrannt bzw. gesintert.^[26]

Eine umfassendere Definition besagt, dass Keramiken nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe sind, die durch Brennen oder Sintern entstehen und mindestens zu 30 % in kristalliner Form vorliegen.

In den letzten Jahrzehnten kamen neue Materialien auf, die man als Hightech- oder technische Keramiken bezeichnet. Diese Materialien enthalten meist keine Tonminerale und bestehen aus Metalloxiden, -carbiden oder -nitriden sowie Hilfsstoffen.

Die Struktur von Keramiken lässt sich mit Hilfe von Körnern (kristalline Bereiche) sowie deren Größenverteilung und der Beschaffenheit der Korngrenzen beschreiben, die zusammen ein Gefüge bilden. Einen schematischen Ausschnitt aus einem Gefüge zeigt Abb. 3.11.

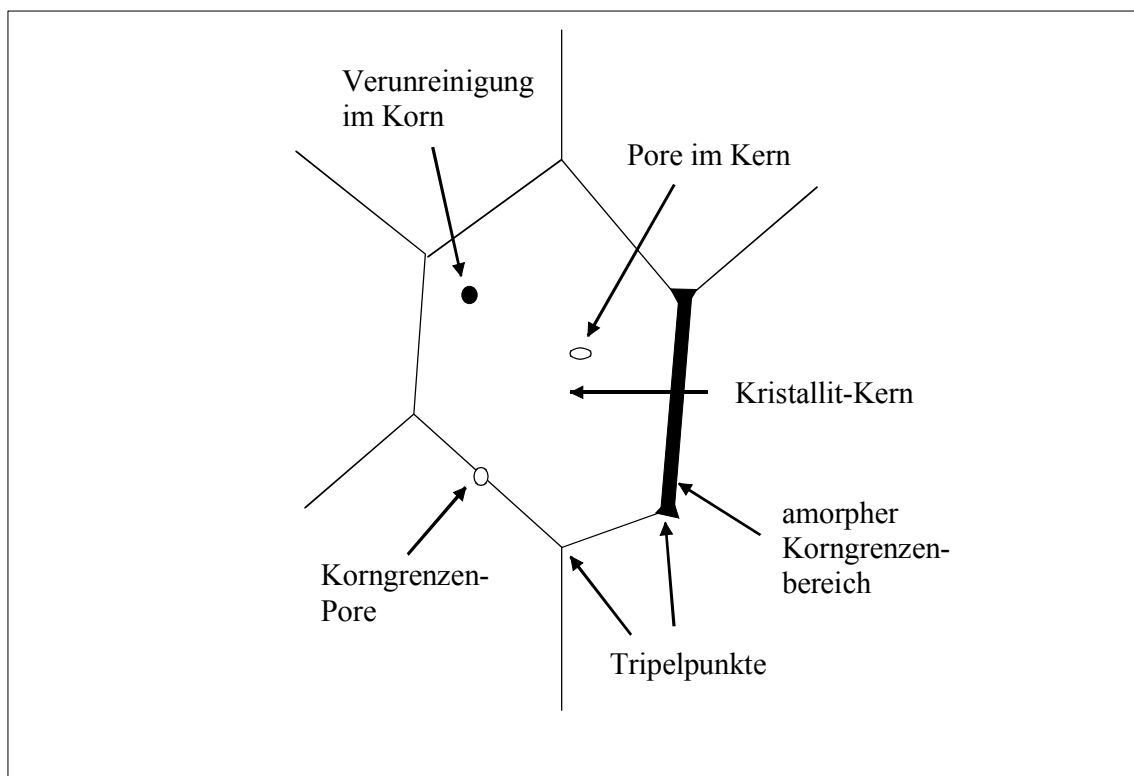


Abb. 3.11: Darstellung eines Gefügebausteins.

Die Darstellung von Keramiken erfolgt in drei Schritten: Zunächst wird ein Pulver mit entsprechenden Eigenschaften und Zusammensetzungen hergestellt bzw. gemischt. Dieses Pulver wird anschließend z. B. durch isostatisches Pressen in Form gebracht und danach gebrannt bzw. gesintert.

Die Pulver zur Darstellung von technischen Keramiken werden synthetisch hergestellt, wobei die Reinheit ebenso wichtig ist wie der Korndurchmesser. Anschließend werden organische Hilfsstoffe zugefügt, die zum einen die rheologischen Eigenschaften verbessern und zum anderen dafür sorgen, dass der nach dem Pressen vorliegende Körper ausreichende Festigkeit besitzt.

Der letzte Schritt ist der keramische Brand. Man unterscheidet zwischen Sinterbrand und Reaktionsbrand. Aluminiumoxid wird z. B. durch Sinterbrand hergestellt, der Reaktionsbrand ist das Verfahren zur Darstellung von Siliziumnitrid.

Das Sintern ist eine Überlagerung mehrerer Einzelvorgänge wie Diffusion, Versetzungswanderung und Reaktion zwischen den Komponenten. Die Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein von Gitterfehlern. Man kann den Vorgang in drei Hauptphänomene unterteilen: Poreneliminierung, Kornwachstum und Porenwachstum.^[27] Eine schematische Darstellung der Transportvorgänge zeigt Abb. 3.12.

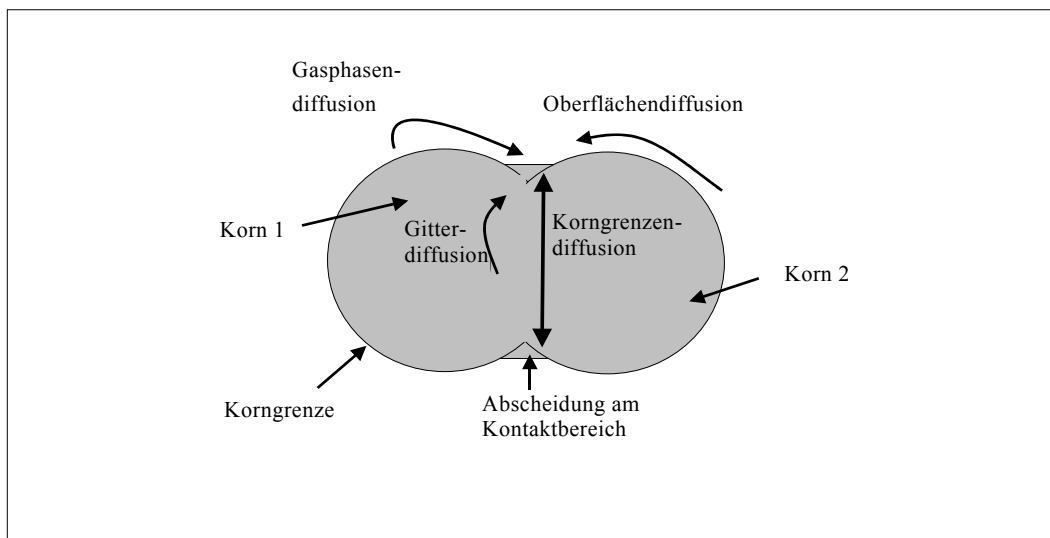


Abb. 3.12: Schematische Darstellung von Transportvorgängen.

3.3.1 Korrosion von Keramiken

Für diese Arbeit ist die Korrosion von Keramiken in nah- und überkritischem Wasser mit und ohne Zusatz von Essigsäure von Interesse.

Die Korrosion von **keramischen Materialien** unterscheidet sich stark von der von Metallen. Keramiken bestehen aus Kristalliten, den Körnern, die im Gefüge vorliegen, und deren Um-

gebung, dem Korngrenzbereich. Von Herstellung oder Beimengungen herrührende Fremdstoffe liegen überwiegend im amorphen Bereich der Korngrenzen vor. In diesem Bereich findet ein verstärkter Angriff statt, denn hier ist die Gitterenergie niedriger als in den Kristalliten. Durch die Auflösung der amorphen Bereiche werden schließlich ganze Körner herausgelöst, so dass das Werkstück in Stücke zerfällt.

Boukis untersuchte verschiedene industriell hergestellte Keramiken auf die Korrosionsbeständigkeit in überkritischem Wasser mit Sauerstoff und Salzsäure. Die Beständigsten waren unter anderem Zirkonium-verstärktes Aluminiumoxid, Saphir, mit Magnesiumoxid dotiertes Zirkoniumoxid und hochreines Aluminiumoxid.^[28]

Yoshio und *Oda* untersuchten verschieden Keramiken in heißem Hochdruckwasser, wobei sich wiederum reines Aluminiumoxid als beständig erwies.^[32]

In der Arbeit von *Schacht* wurden Keramiken auf Aluminiumoxid- und Zirkoniumoxid-Basis auf ihr Korrosionsverhalten untersucht. Einige Zirkonoxid-Keramiken wie z. B. mit Ceroxid stabilisiertes tetragonal-polykristallines Zirkonoxid (Ce-TZP) waren korrosionsbeständig. Hochreine technische Aluminiumoxide sind in überkritischem Wasser in neutralem und sauren Bereich beständig. Materialien mit einer Abtragsrate bis zu $0,2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ gelten als vollkommen beständig.^[16]

Frisch untersuchte Anatas als Katalysator für die SCWO von Essigsäure. Es wurden Keramiken mit spezifischen Oberflächen von 40 bis $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ verwendet, die hinreichende Stabilität in der SCWO aufwiesen.^[29]

In einem Patent von *Hong* wird ein Titanrohr mit einer Beschichtung aus Titanoxid als beständiger Reaktor für die SCWO vorgeschlagen. Titanoxid ist korrosionsbeständig in überkritischem Wasser.^[17]

Ding untersuchte verschiedene Metalloxide als Katalysatoren für die SCWO. Die Oxide von Cer, Cobalt, Eisen, Mangan, Titan und Zirkonium können den Abbau von organischen Substanzen in SCW katalysieren. Als stabile Trägermaterialien werden Aluminium-, Hafnium-, Zirkonium- und Titanoxid vorgeschlagen.^[30]

In der Arbeit von *Aki* wurde die katalytische SCWO von Pyridin untersucht. Es wurden verschiedene Katalysatorsysteme getestet, unter anderem α - und γ -Aluminiumoxid. Die Katalysatoren sind unter den Bedingungen der SCWO nicht lange stabil, beschleunigen aber den Abbau von Pyridin.^[31]

Aluminiumoxid-Keramiken enthalten häufig Magnesium- und Siliziumoxid. Diese Nebenbestandteile, die meist im Korngrenzbereich vorliegen, werden von Wasser und Säuren verstärkt angegriffen. Dieser Angriff lässt sich durch die Verwendung von hochreinem Aluminiumoxid vermeiden.^[32]

TiO₂ ist in der Modifikation Anatas in überkritischem Wasser beständig^[17, 33], wobei wie beim Aluminiumoxid Nebenbestandteile aus dem Gefüge gelöst werden können.

Aluminiumtitanat ist im allgemeinen korrosionsbeständig. Die Keramik ist jedoch nicht als Träger geeignet, da sie nur eine geringe Oberfläche aufweist. Denkbar ist eine Anwendung als Reaktormaterial oder Reaktorauskleidung.

3.4 Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser

3.4.1 Dehydratisierung von Alkoholen

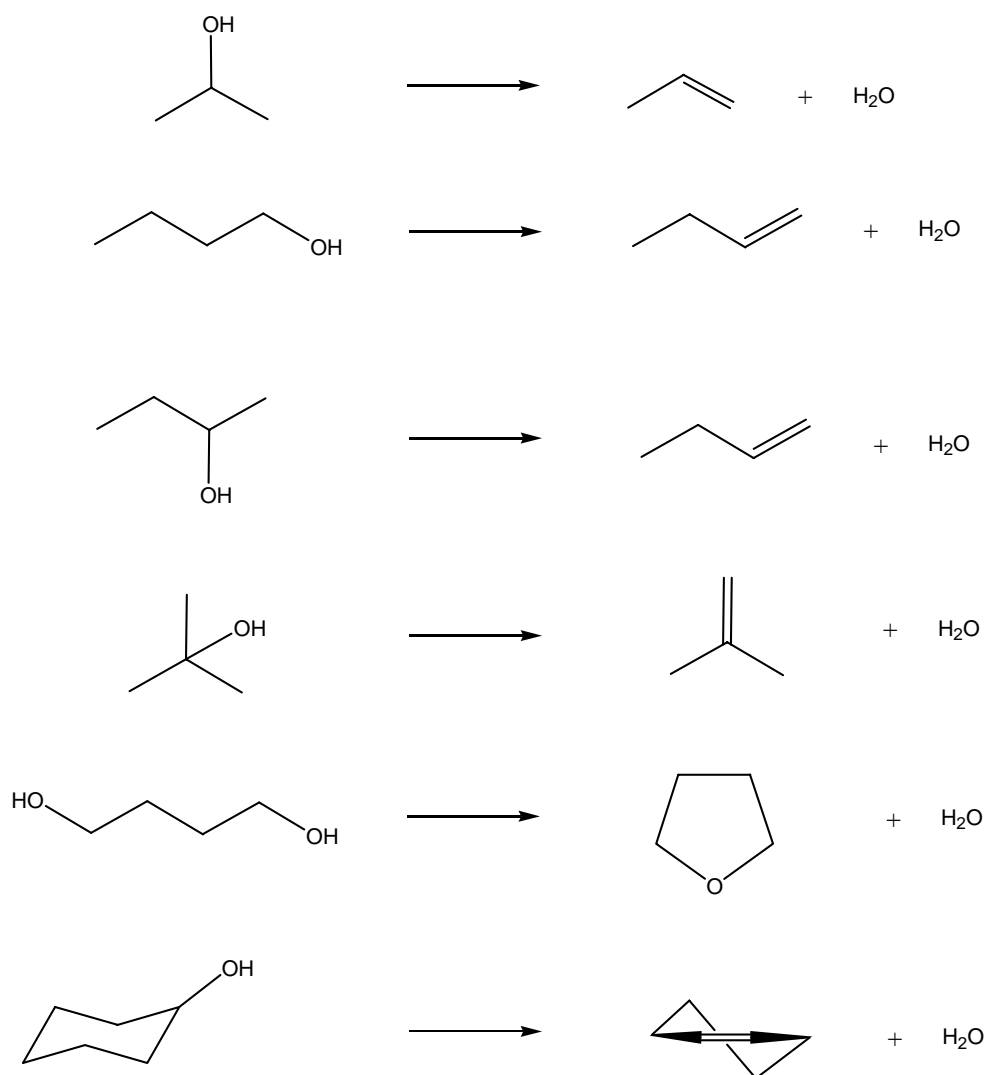
Es wurden einwertige Alkohole untersucht, um die Grundlage für Untersuchungen an komplexeren Molekülen wie z. B. Kohlehydrate zu schaffen. Die Alkohole reagieren unter Wasserabspaltung zu den entsprechenden Olefinen. Ausgesucht wurden kurzkettige einfache Alkohole, wobei Ethanol nicht verwendet wurde, da mit diesem nur sehr geringe Umsätze in überkritischem Wasser erzielt werden.^[15] Es wurden

- *iso*-Propanol
- *n*-Butanol
- *iso*-Butanol
- *tert*-Butanol
- Cyclohexanol

umgesetzt. Als mehrwertiger Alkohol wurde

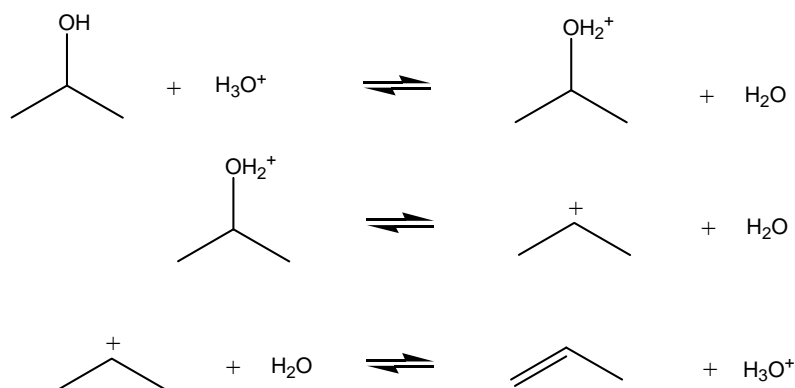
- 1,4-Butandiol

untersucht, dieser reagiert zu Tetrahydrofuran.

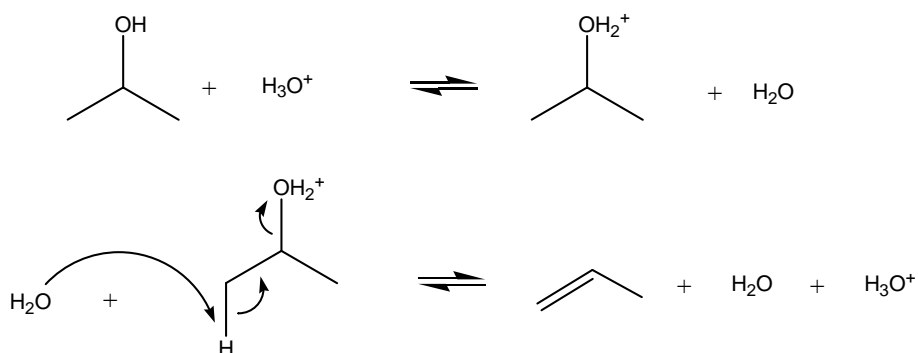


Die Reaktionen laufen über die Protonierung der OH-Funktion. Am Beispiel 2-Propanol sind zwei Reaktionsmechanismen denkbar:^[34, 35]

- Zum einen die Protonierung mit anschließender Wasserabspaltung, wonach eine Deprotonierung zum Alken führt (E₁-Mechanismus):



- Zum anderen kann aus 2-Propanol nach einer Protonierung in einem konzertierten Reaktionsschritt das Alken gebildet werden (E₂-Mechanismus):



Vermutlich wird die Reaktion über den E₂-Mechanismus ablaufen, da Carbokationen die sich im anderen Fall bilden, unter Versuchsbedingungen eine sehr geringe Lebensdauer aufweisen. Letztendlich kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktion über beide Mechanismen abläuft, entsprechend der Randbedingungen (pK_w -Wert, Dielektrizitätszahl). In Untersuchungen mit 1-Propanol wird der E₂-Mechanismus favorisiert.^[36]

Geht man zu längerkettigen und auch verzweigten Alkoholen wird die Kinetik komplexer, es sei nur die Untersuchung von Antal an *tert*-Butanol erwähnt.^[37]

Ramayya untersuchte den Einfluss von Säuren auf die Reaktionen von Ethanol, Propanol, Ethylenglykol und Glycerin in überkritischem Wasser.^[15] Ethanol reagiert ohne Einwirkung von Mineralsäuren nicht. Bei Zugabe von Schwefelsäure entsteht aus Ethanol Ethen und Diethylether. Der maximale Umsatz liegt bei 400 °C (0,01 molare Schwefelsäure, 0,5 mol l⁻¹ Ethanol, 34,5 MPa). Mit steigender Temperatur nimmt der Umsatz wieder ab. Ethylenglykol ist in SCW stabil, erst nach Zusatz von Schwefelsäure reagiert dieser zu Acetaldehyd. Glycerin reagiert in SCW bei 34,5 MPa und Temperaturen oberhalb von 300 °C zu Acrolein und Acetaldehyd.

In seinen Arbeiten hat *Antal* die säurekatalysierte Reaktion von Ethanol und 1-Propanol untersucht. Bei der Umsetzung von Ethanol mit Schwefelsäure bildet sich selektiv Ethen. Sind die Dichten größer als 0,3 kg L⁻¹ und die K_w -Werte unter 10⁻¹⁴ laufen bevorzugt ionische Reaktionen ab, bei Temperaturen über 500 °C bevorzugt radikalische Reaktionen. Für die Reaktion von Ethanol werden konkurrierende E₁ und E₂ Mechanismen vorgeschlagen, für die Reaktion von 1-Propanol ein E₂ Mechanismus.^[34, 36]

Anikeev hat die Kinetik der Dehydratation von *iso*-Propanol in Abhängigkeit der Dichte untersucht.^[35] Der Mechanismus in SCW korrespondiert mit den säurekatalysierten Mechanismus unter Standardbedingungen. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in SCW ist wie unter Standardbedingungen bei Säurekatalyse abhängig von den Konzentration an Protonen und Ausgangsprodukt.

Tert-Butanol reagiert in heißem Hochdruckwasser selektiv zu *iso*-Buten. *Antal* hat die Kinetik dieser Reaktion untersucht. Bei einem Druck von 34,5 MPa und Temperaturen von 225 bis 320 °C wurden als Zwischenprodukte der protonierte Alkohol, das Carbokation, Di.*tert*-Butylether und der protonierte Ether nachgewiesen.^[37]

Die Reaktion von 1,4-Butandiol in SCW wurde in einer vorhergehenden Arbeit untersucht. Bei 25 MPa und Temperaturen von 250 bis 450 °C reagiert 1,4-Butandiol selektiv zu Tetrahydrofuran.^[38]

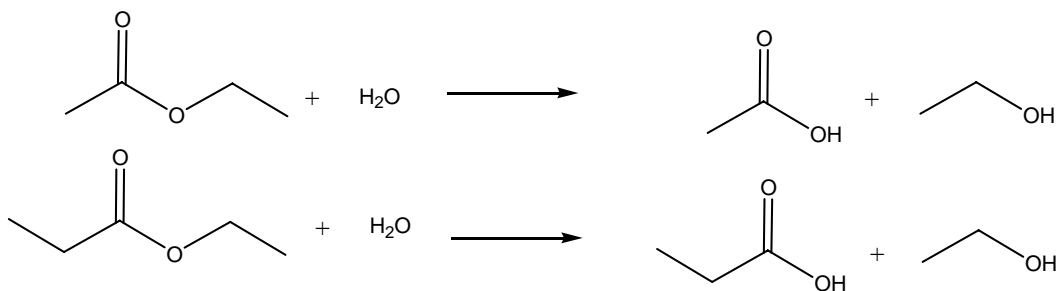
Konkurrierende Mechanismen für die Reaktionen von Glycerin werden von *Bühler* diskutiert. Bei hohen Temperaturen und niederen Dichten laufen bevorzugt radikalische Reaktionen ab, ionische Reaktionen bei niederen Temperaturen und höheren Dichten. Als Produkte entstehen bei 450 °C und 45 MPa unter anderem Acetaldehyd, Allylalkohol und Acrolein.^[39]

Crittendon und *Parsons* untersuchten Reaktionen von Cyclohexan-Derivaten in überkritischem Wasser.^[40] Cyclohexanol reagiert säure- oder basenkatalysiert in Anwesenheit von Metallkomplexen wie PtO₂ oder Ru₃(CO)₁₂ zu Cyclohexen oder Cyclohexon. Cyclohexanol kann auch säurekatalysiert über Cyclohexen zu Methylcyclopenten reagieren.

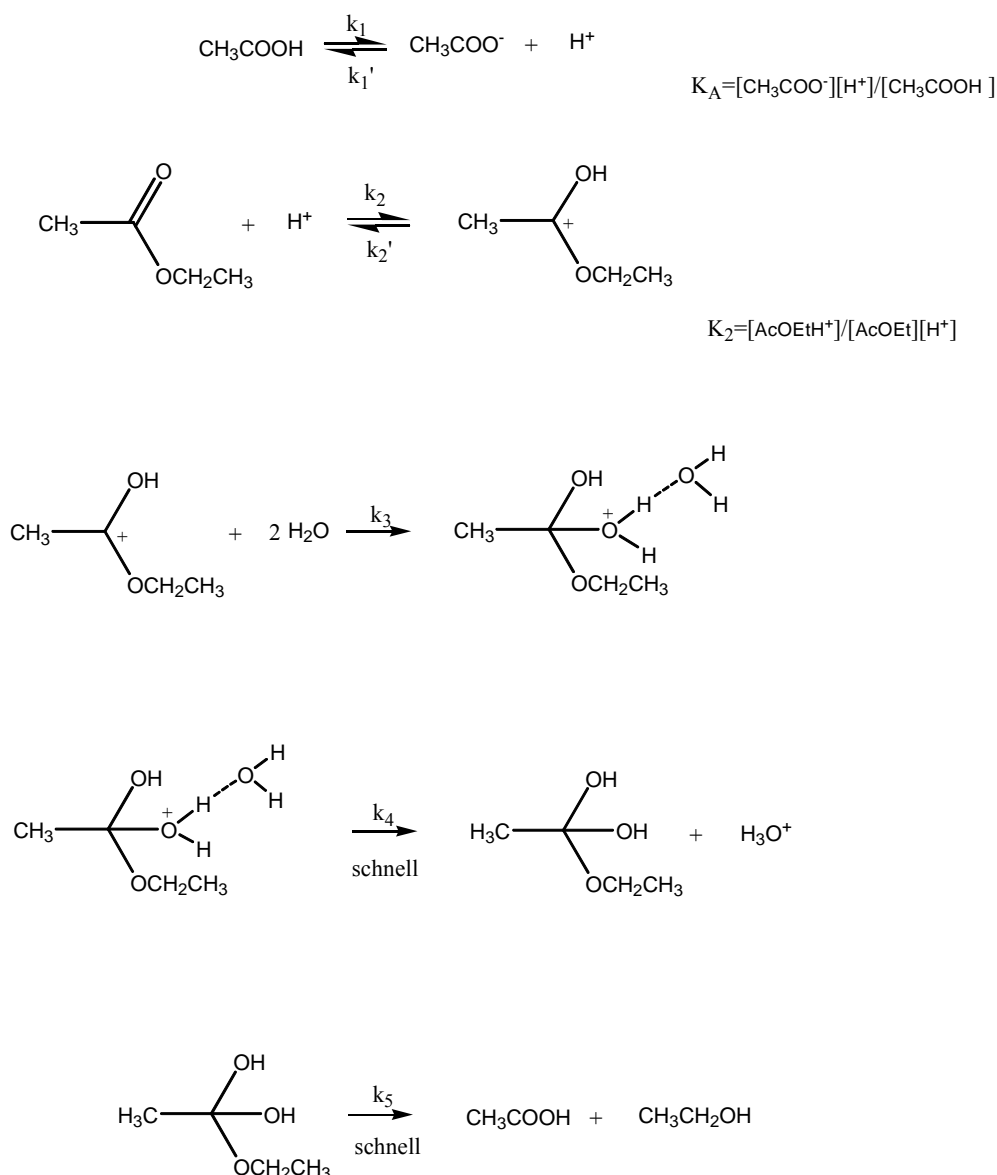
Die Reaktion von Pinakol in überkritischem Wasser wurde von *Ikushima* untersucht.^[41] Pinakol reagiert in SCW zu Pinakolon oder dem Produkt der zweifachen Dehydratation, 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien, das mit sich selbst noch in einer Diels-Alder-Reaktion reagiert. Die Pinakol-Umlagerung bedarf in SCW keiner Säurekatalyse.

3.4.2 Esterspaltung

Zusätzlich zu den Dehydratisierungen werden auch Hydrolysen von Estern untersucht. Ester kommen in Form von Fetten und Ölen in Biomassen vor. Untersucht wurden die Ethylester von kurzkettigen Carbonsäuren, konkret Essigsäure- sowie Propionsäureethylester. Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser mit und ohne Zusatz von Salzen wurden untersucht, weil in Biomasse auch Salze vorkommen.



Die Esterspaltung kann über verschiedene Mechanismen ablaufen.^[42] Aus vorhergehenden Untersuchungen ist bekannt, dass die meisten Ester nach dem A_{AC}2-Mechanismus hydrolysieren.^[43] Hier ist der A_{AC}2-Mechanismus am Beispiel des Essigsäureethylesters dargestellt:



Krammer untersuchte Esterspaltungen in SCW. Hauptsächlich wurde die Reaktion von Essigsäureethylester untersucht, daneben aber auch die Essigsäureester von Methanol, *n*-Butanol und Benzylalkohol. Die Temperaturabhängigkeit wurde in Experimenten bei 23 MPa und 25

MPa von 250 bis 450 °C untersucht, die Druckabhängigkeit von 23 bis 30 MPa bei 380 °C, jeweils bei Verweilzeiten von 2 Minuten. In Versuchen zum Verweilzeitverhalten wurde diese von 5 bis 230 Sekunden variiert. Kinetische Untersuchungen lieferten gute Übereinstimmungen mit dem angenommenen Modell der säurekatalysierten Esterspaltung (A_{AC2} -Mechanismus). Eine Zugabe von Essigsäure beschleunigte die Reaktion, ebenso die Zugabe von Natriumsulfat.^[43, 44]

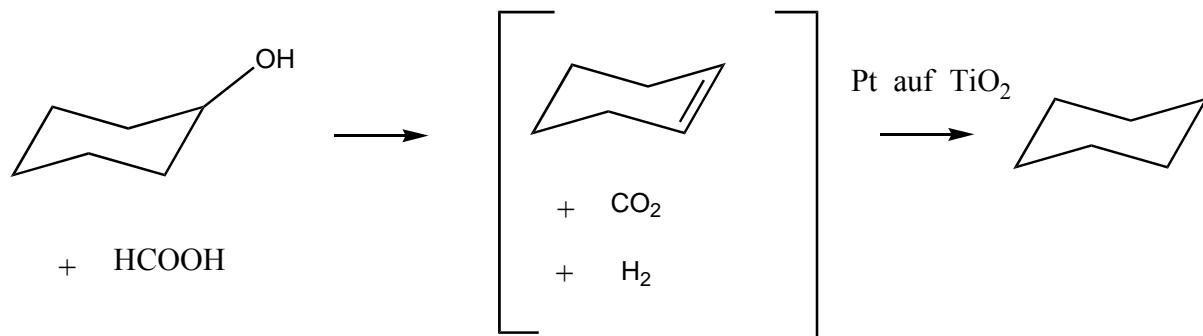
An untersuchte verschiedene organische Moleküle in heißem Hochdruckwasser. Benzoessäurepentylester reagiert bei 300 °C zu Pentanol und Benzoessäure, Benzoessäurebenzylester bei 250 °C zu Benzylalkohol und Benzoessäure.^[45]

Hiroyuki untersuchte die Esterhydrolyse von 2-Phenylpropionsäuremethylester in SCW bei 390 °C und einer Dichte von 0,34 kg L⁻¹. Es wurden vier mögliche Mechanismen der Esterspaltung diskutiert. *Hiroyuki* kommt in seinen Untersuchungen zu dem Schluss, dass im Anfangsstadium der Reaktion der Ester nach dem Angriff eines OH⁻-Ions abreagiert. Nachdem sich eine kleine Konzentration an freier Carbonsäure gebildet hat, läuft die Reaktion hauptsächlich nach einem säurekatalysierten Mechanismus ab.^[46]

3.4.3 Hydrierung von Olefinen

Als Modellreaktion für eine heterogen-katalysierte Reaktion wurde die Hydrierung von Cyclohexen untersucht. Bislang gab es keine brauchbaren Katalysatoren für den Einsatz in SCW. Vorherige Untersuchungen benutzten Katalysatoren, die sich in überkritischem Wasser verbrauchten.^[31] Cyclohexen wurde ausgewählt, weil es sich um eine einfache Verbindung handelt, die der Hydrierung gut zugänglich ist.

Aus technischen Gründen wurden als Edukte Cyclohexanol und Ameisensäure eingesetzt, die unter Reaktionsbedingungen in nah- und überkritischem Wasser zu Cyclohexen, CO₂ und Wasserstoff reagieren. Es wurde nun untersucht, ob Cyclohexen mit Wasserstoff am Platinkontakt zu Cyclohexan reagiert. Als Katalysator wurde Platin auf einer zuvor auf Stabilität getesteten TiO₂-Keramik verwendet.



3.5 Kinetik in SCW

Als Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet man im allgemeinen die differenzielle Stoffmengenänderung in Abhängigkeit der Zeit. Dabei gibt es unterschiedliche Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit von den Eduktkonzentrationen, die sog. Ordnungen der Reaktion. Hier sei im weiteren auf die Literatur verwiesen.^[47]

Zur Bestimmung der Kinetik eines **kontinuierlich betriebenen Rührkessels** bilanziert man über die Ein- und Ausgangsströme:

$$c_i^0 \dot{V} - c_i^e \dot{V} + V_R r_v v_i = 0$$

c_i^0, c_i^e = Eingangs- bzw. Ausgangskonzentration des Stoffes i,

\dot{V} = Volumenstrom,

r_v = Volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit,

v_i = stöchiometrische Zahl der Komponente i.

mit der Verweilzeit $\tau = \frac{V_R}{\dot{V}}$ und $v_i=1$ ergibt sich:

$$0 = \frac{c_i^0 - c_i^e}{\tau} + r_v .$$

Für einen **Differentialkreislaufreaktor**, bei dem nur minimale Konzentrationsänderungen vorkommen, kann die Reaktionsgeschwindigkeit aus der Differenz und nicht aus dem Differentialquotienten errechnet werden:

$$r_v = \frac{\Delta \dot{n}_i}{v_i V_R}$$

Zur Bestimmung der Kinetik in einem **Strömungsrohrreaktor** werden bestimmte Annahmen gemacht: Es gibt nur eine axiale Komponente der Strömungsgeschwindigkeit; alle Variablen sind nur von einer Ortskoordinate x abhängig. Es gibt keine axiale Vermischung oder Wärmeleitung.

So ergibt sich bei der Bilanzierung eines infinitesimalen Teils eines Strömungsrohrs folgende Gleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial(c_i)}{\partial x} + r_v \cdot v_i$$

u = axiale Strömungsgeschwindigkeit.

Für das ideale Strömungsrohr bei stationärem Betrieb ist $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$, deshalb ergibt sich:

$$0 = -u \frac{\partial(c_i)}{\partial x} + r_v \cdot v_i \quad \text{oder} \quad r_v \cdot v_i = u \frac{\partial(c_i)}{\partial x}$$

Die **Temperaturabhängigkeit** der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lässt sich meist durch einen Arrheniusansatz beschreiben. Hiermit lässt sich aus der Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie ermitteln. Die Beziehung lautet wie folgt:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

k = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion,

A = präexponentieller Faktor,

E_A = Aktivierungsenergie der Reaktion.

Die **Druckabhängigkeit** der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = \frac{-v^{\neq 0}}{RT},$$

$v^{\neq 0}$ = Aktivierungsvolumen.

Das Aktivierungsvolumen ist die Differenz des Molvolumens des aktivierten Komplexes und der Molvolumina der Edukte. Das Aktivierungsvolumen kann sowohl positiv als auch negativ sein, entsprechend nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Druck zu bzw. ab. So reagieren z. B. Umlagerungsreaktionen unter Volumenerweiterung und haben negative Aktivierungsvolumina und somit eine negative Druckabhängigkeit.

Das Aktivierungsvolumen setzt sich aus einem reaktionsspezifischem und einem solvensspezifischem Term zusammen:

$$v^{\neq 0} = v^{\neq 0}_{\text{R}} + v^{\neq 0}_{\text{S}},$$

$$v^{\neq 0}_{\text{R}} = \text{reaktionsspezifischer Teil des Aktivierungsvolumens,}$$

$$v^{\neq 0}_{\text{S}} = \text{solvensspezifischer Teil des Aktivierungsvolumens.}$$

Der reaktionsspezifische Anteil beschreibt die Einflüsse durch z. B. Ausbildung neuer Bindungen, bei denen nur die Reaktanten beteiligt sind. Der solvensspezifische Teil beschreibt Lösungsmiteleinflüsse und elektrostatische Effekte.

4 Experimenteller Teil

4.1 Apparativer Aufbau

4.1.1 Kontinuierliche Korrosionsanlage

Zur Untersuchung der keramischen Materialien dient eine kontinuierliche Korrosionsanlage. Der Kern dieser Anlage ist ein Strömungsrohr mit einem Volumen V_R von 250 mL. Der Reaktor ist wegen der z.T. starken Korrosivität aus der Nickelbasislegierung Inconel[®] 625 gefertigt. Die Anlage wird mit einer Hochdruckmembranpumpe (Firma Orlita[®] MHS 15/5) beschickt, die Wasser oder wässrige Lösungen aus dem mit Druck beaufschlagten Vorratsgefäß fördert. Zwischen Pumpe und Reaktor befindet sich eine Vorheizung. Der Reaktor wird über eine Heizwendel geheizt. Beide werden jeweils über einen Eurotherm[®]-Regler geregelt. Nach passieren des Reaktors wird die Reaktionsmischung über einen Wasserkühler auf Umgebungstemperatur gekühlt. Der Druck wird über ein federbelastetes Überströmventil eingestellt. Zwischen Überströmer und Kühler befindet sich aus Sicherheitsgründen eine Berstscheibe.

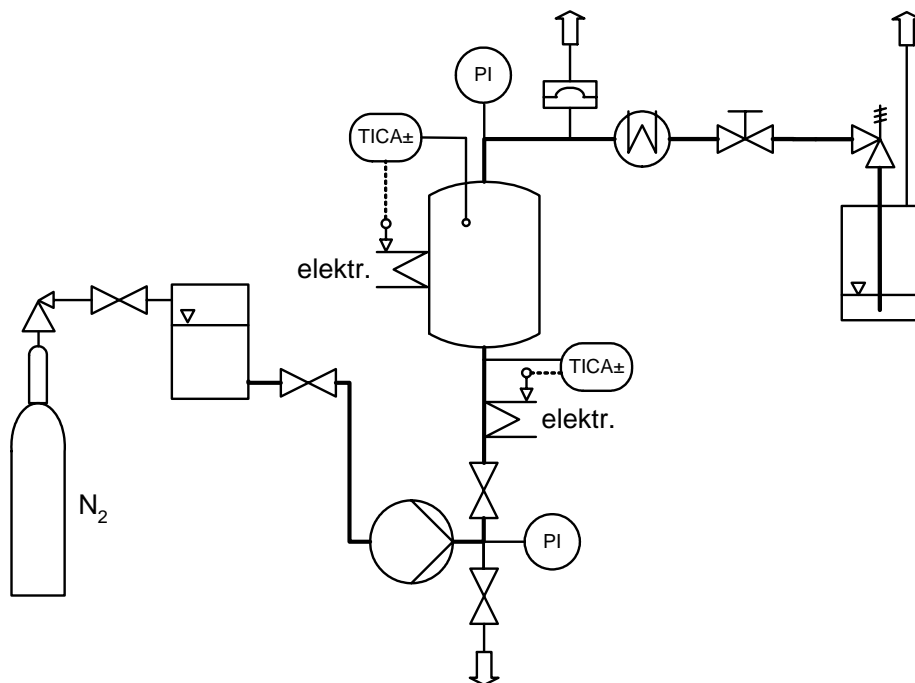


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Korrosionsanlage.

4.1.2 Treibstrahlreaktor-Anlage (automatisiert)

Der Treibstrahlreaktor ist ein Differenzialkreislaufreaktor. Die Reaktionslösung wird über eine Düse eingebracht. Durch die besondere Konstruktion entsteht um die Düse herum ein Unterdruck, der zu einem Umlaufen der Reaktionslösung führt. Ein Querschnitt des Reaktors zeigt Abb. 4.2. Im wesentlichen besteht dieser aus einem Zylinder aus der Nickelbasislegierung Inconel[®] 625 mit 20 mm Durchmesser, in den ein Einsteckrohr eingefügt ist. Im Ringspalt dieser Konstruktion befinden sich zwei Netze, hier wird, nach Bedarf, der Katalysator eingefügt. Die Reaktionslösung wird über eine seitliche Bohrung abgeführt. In einer weiteren Bohrung ist ein Thermoelement angebracht. Der Reaktor hat ein Volumen von 16 cm³.

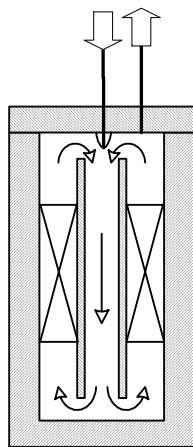


Abb. 4.2: Treibstrahlreaktor.

Die Treibstrahlanlage wurde über eine Membranpumpe vom Typ Orlita[®] MHS 30/10 beschickt. Die entsprechenden Reaktionslösungen wurden in einem Vorratsgefäß vorgelegt. Als Vorheizung dient ein Natrium-Nitrat/Nitrit-Salzbad, das elektrisch auf eine Temperatur von 200 °C geheizt wird. Nach Austritt aus dem Reaktor wird die Reaktionslösung mit einem Kühler auf Umgebungstemperatur abgekühlt und anschließend über ein Überströmventil entspannt. Zwischen Kühler und Überströmer befindet sich eine Berstscheibe. Nach dem Entspannen werden in der abfließenden Lösung in einem auf 5 °C gekühlten Phasenseparator gasförmige und flüssige Bestandteile getrennt. Eine schematische Darstellung der Anlage zeigt Abb. 4.3.

Die Anlage wird über einen Rechner mit Hilfe von Visual Designer 3.0 von der Firma Intelligent Instrumentation gesteuert. Im Einzelnen werden Massenstrom, Vorheiz- und Reaktortemperatur geregelt. Eine ausführliche Beschreibung der Anlagensteuerung findet sich in der Dissertation von A. Krämer.^[48]

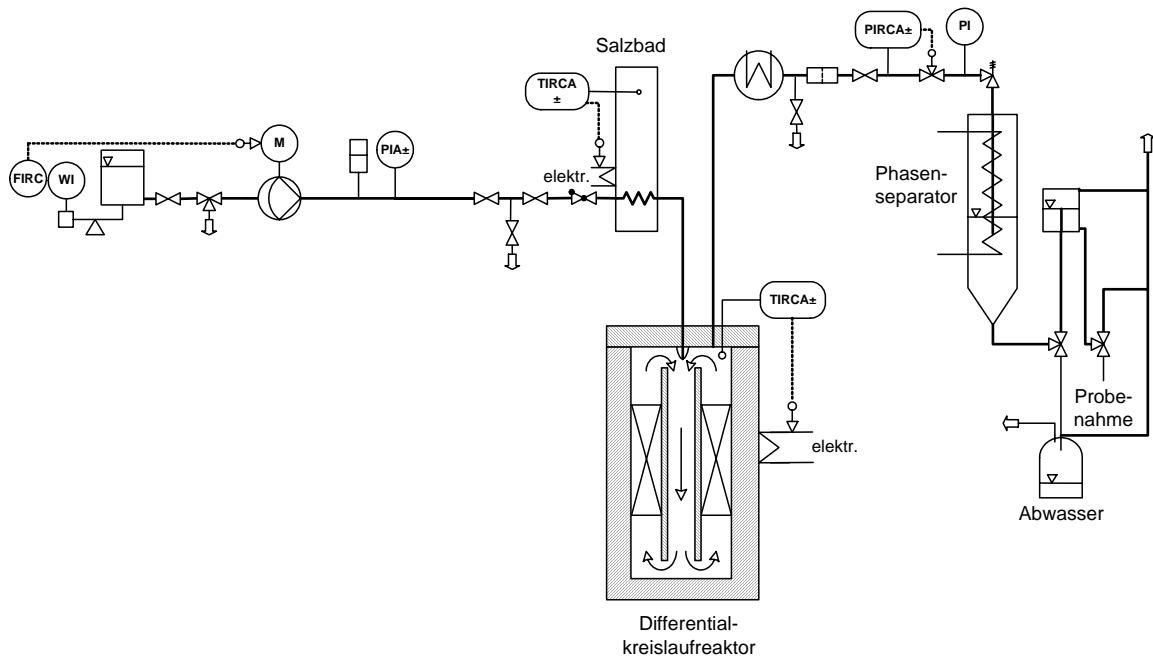


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der automatisierten Treibstrahlanlage.

4.1.3 Treibstrahlreaktor-Anlage (Eigenbau)

Es wurde eine zweite Treibstrahlanlage aufgebaut, die nach dem gleichen Prinzip funktioniert (Abb. 4.4). Hier wurde der Einfachheit halber auf rechnergestützte Regelung verzichtet; Reaktor und Vorheizung werden über Eurotherm[®]-Regler geregelt. Der Massenstrom lässt sich hier nur über den Pumpenhub verändern. Die Vorheizung besteht in der vereinfachten Treibstrahlanlage aus einem Aluminiumblock, der mit einer Heizpatrone versehen ist.

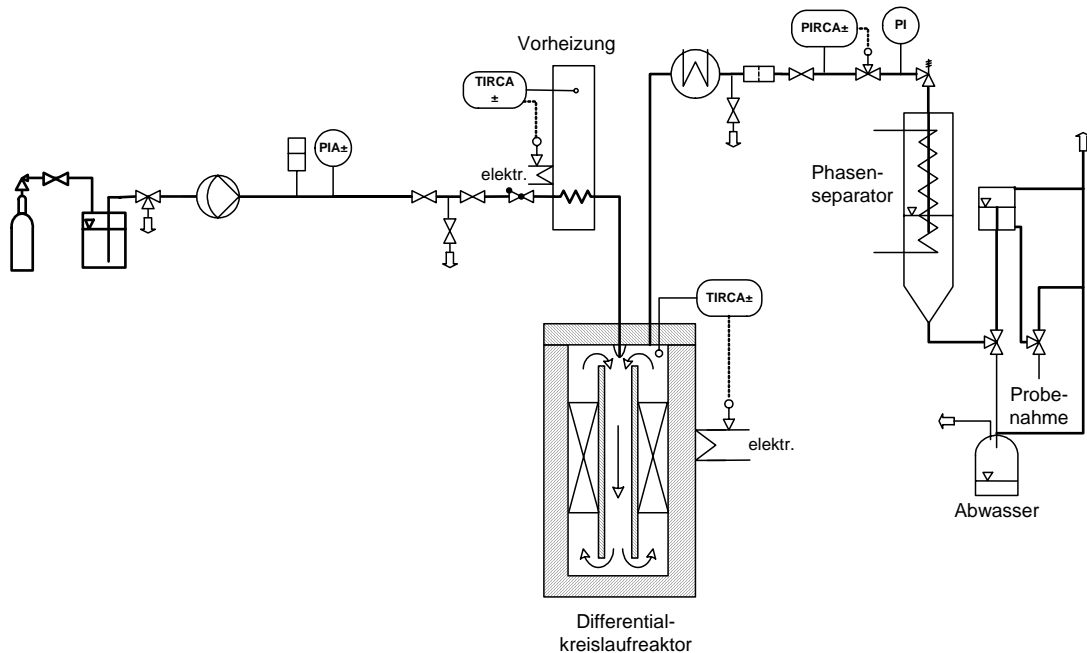


Abb. 4.4: Schematische Darstellung der vereinfachten Treibstrahlanlage.

4.2 Versuche in nah- und überkritischem Wasser

4.2.1 Korrosionsversuche

Die Korrosionsversuche werden in der kontinuierlichen Korrosionsanlage durchgeführt. Die Proben werden in einem dafür vorgesehenen Probenhalter in den Reaktor eingebracht. Der Reaktor wird zunächst auf Reaktionstemperatur gebracht, da dieser konstruktionsbedingt erst im heißen Zustand dicht ist. Danach wird über die Membranpumpe das entsprechende Medium durch den Reaktor gefördert. Der Druck wird über ein Überströmventil geregelt. Etwa zehn bis fünfzehn Minuten nach Einschalten der Pumpe wird der gewünschte Druck erreicht. Der Durchfluss wird auf einen Wert von etwa 800 ml h^{-1} eingestellt.

Die Korrosionsversuche werden bei 250, 350, 380, 390 oder 410 °C und 25, 30 oder 35 MPa durchgeführt. Das Medium ist entweder VE-Wasser oder 3%ige Essigsäure.

In der vorhergehenden Arbeit von C. Kaul^[49] wurden Metalle in Hinblick auf den Einsatz als Katalysator für Partialoxidationen untersucht. Um Aussagen über die Korrosion bei einer Partialoxidation treffen zu können, wurden die Metalle in sauerstoffhaltiger und saurer Lösung untersucht, da bei einer Partialoxidation sowohl oxidierende als auch saure Substanzen entstehen können. Da in dieser Arbeit hauptsächlich oxidische Keramiken untersucht werden, wurde auf Versuche mit sauerstoffhaltiger Lösung verzichtet. Essigsäure wird verwendet, da diese in überkritischem Wasser hinreichend stabil ist.^[43]

Nach Ablauf des Versuchs werden Pumpe und Reaktorheizung ausgeschaltet. Wenn der Reaktor abgekühlt ist, werden die Proben entnommen, mit Wasser abgespült und über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Danach werden die Proben gewogen.

Untersucht werden Titanoxid- und Aluminiumoxid-Keramiken sowie eine Aluminiumtitanat-Keramik. Daneben werden Stichversuche mit einem kommerziellen Katalysator (PdO auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) und mit Aktivkohle unternommen.

4.2.2 Reaktionen

Die Versuche zu den Reaktionen wurden in den Treibstrahlanlagen durchgeführt. Die entsprechenden Reaktionslösungen werden im Vorratsgefäß vorgelegt. Anschließend wird VE-Wasser durch die Anlage gepumpt und der Reaktor wird auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Vorheizung hat aus technischen Gründen permanent 200 °C. Wenn der gewünschte Druck und die Temperatur eingestellt sind wird auf Reaktionslösung umgestellt. Je nach Massenstrom werden nach 30 Minuten bis anderthalb Stunden Proben entnommen. Dazu wird zu-

nächst der Phasenseparator komplett entleert. Nachdem sich der Phasenseparator wieder mit abfließender Lösung gefüllt hat wird diese Menge als Probe entnommen. Hiernach werden Druck, Temperatur oder Verweilzeit entsprechend dem Versuchsplan verändert.

Nach Ablauf des Versuchs werden Pumpe und Reaktorheizung ausgeschaltet und es wird entspannt. Bei den Versuchen mit Salzen wird zuvor mindestens eine Stunde lang reines Wasser durch die Anlage gefördert.

4.2.3 Hydrierung

Zur Durchführung der katalysierten Hydrierung muss zunächst der Katalysator hergestellt werden. Als Träger wurden Titanoxidkeramiken ausgewählt, die sich in vorhergegangenen Versuchen unter den Bedingungen von nah- und überkritischem Wasser als ausreichend stabil erwiesen haben und die für diese Materialien relativ große Oberflächen haben. Die ausgewählten Keramiken sind allesamt Titanoxid-Keramiken der Firma Sachtleben Chemie, zum einen TiCatC (Bezeichnung der Firma) und zum andern Pellets mit der internen Bezeichnung E3-588-191-002.

Die Materialien wurden nach herkömmlichen Vorschriften^[50, 51] mit einem Platinsalz getränkt und anschließend reduziert. Vor der Behandlung wurden die Materialien 24 Stunden lang auf 120 °C erhitzt. Danach werden die Keramiken für 15 Stunden in 0,01 oder 0,02 molarer Hexachloroplatinsäure imprägniert.

Die imprägnierten Träger werden in einem Drehrohrofen bei 500 °C eine Stunde lang mit Wasserstoff reduziert, entsprechend gängigen Vorschriften.^[52, 53] Es wurde hierfür 5 % (L L^{-1}) Wasserstoff in Stickstoff verwandt. Es wurde zusätzlich versucht, Platin in siedendem Ethanol zu reduzieren.

Zusätzlich wurde Material in einer gesättigten PdCl_2 -Lösung getränkt. Danach wurde bei 500 °C calciniert und bei 300 °C im Wasserstoffstrom reduziert. Eine Übersicht gibt Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Präparation der Katalysatoren.

Material	Imprägnierung	Reduktion
TiO ₂ -Pellets (E3-588-191-002)	15 Stunden in 0,01 mol L ⁻¹ H ₂ PtCl ₆	2 Stunden in siedendem Ethanol
TiO ₂ -Pellets (E3-588-191-002)	15 Stunden in 0,02 mol L ⁻¹ H ₂ PtCl ₆	1 Stunde Wasserstoffstrom bei 500 °C
TiO ₂ -Pellets (E3-588-191-002), TiCatC	15 Stunden in 0,01 mol L ⁻¹ H ₂ PtCl ₆	1 Stunde Wasserstoffstrom bei 500 °C
TiO ₂ -Pellets (E3-588-191-002)	15 Stunden in gesättigter PdCl ₂	1 Stunde Wasserstoffstrom bei 300 °C

Die Katalysatoren werden dann auf ihre Korrosionsbeständigkeit untersucht, d. h. es wird getestet, in wie weit das Edelmetall nach einer Behandlung vom Träger abgewaschen wird. Die Katalysatoren werden für 50 Stunden in überkritischem Wasser bei 410 °C und 25 MPa behandelt. Die Versuche werden wie die oben beschriebenen Korrosionsversuche durchgeführt.

Zunächst werden Blindversuche mit Ameisensäure und Cyclohexanol gemacht, um ausschließen zu können, dass hierbei Cyclohexan entsteht. Danach werden Versuche mit dem aussichtsreichsten Katalysator unternommen. Es werden Druck, Temperatur und Verweilzeit variiert. Die Versuche werden analog der oben beschriebenen Reaktionen durchgeführt.

4.3 Analytik

Die flüssigen Proben wurden mit einem Gaschromatographen vom Typ 3800 der Firma Dani mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem speziellen Aufgabesystem mit Vorverdampfung analysiert. Die chromatographische Trennung erfolgte an einer Kapillarsäule aus partiell mit 2-Nitroterephthalsäure verestertem Polyethylenglykol (FFAP) mit einer Länge von 25 m und einem Innendurchmesser von 0,25 µm. Als Trägergas diente Stickstoff. Eine detaillierte Beschreibung des GC-FID findet sich in vorhergehenden Arbeiten von Krämer.^[48]

Die Analysen erfolgten je nach der zu analysierten Substanz nach unterschiedlichen Temperaturprogrammen. Zur Ermittlung des Umsatzes werden die Massenanteile der Edukte be-

stimmt, im Fall der Reaktion von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran die des Produkts (Tab. 4.2).

Tab. 4.2: Temperaturprogramme für die Analyse mit dem GC-FID.

Substanz	Temperaturprogramm	Heizrate
<i>iso</i> -Propanol, Tetrahydrofuran	110 °C isotherm	-
<i>n</i> -Butanol, <i>iso</i> -Butanol, <i>tert</i> -Butanol	120 °C isotherm	-
Essigsäureethylester, Propionsäureethylester	60 bis 120 °C	40 °C min ⁻¹
Cyclohexan, Cyclohexen	60 bis 170 °C	40 °C min ⁻¹

Die Anfangstemperatur wird 30 s gehalten. Die Kalibrierung und die quantitative Analyse erfolgten durch Auswertung der Peakflächen mit 1,4-Dioxan als internem Standard mit einem Massenanteil von 4,76 % (g g⁻¹). Es wurden jeweils fünf Gaschromatogramme aufgezeichnet und die Massenanteile arithmetisch gemittelt.

Da sich Cyclohexan und Cyclohexen nur zu sehr geringen Anteilen in Wasser lösen, kommt es nach entsprechenden Versuchen zur Ausbildung zweier Phasen. Die organischen Bestandteile des Produktgemischs wurden nach der Probenahme mit Essigsäureethylester extrahiert und getrennt voneinander chromatographisch analysiert.

5 Ergebnisse

5.1 Korrosionsversuche in nah- und überkritischem Wasser

Die Korrosionsversuche wurden in reinem nah- und überkritischem Wasser und in wässriger 3 %iger Essigsäure durchgeführt. Der Druck wird von 25 bis 35 MPa, die Temperatur zwischen 250 und 410 °C variiert. Die Keramiken werden entsprechend ihrer spez. Massenänderungsgeschwindigkeiten χ charakterisiert. Für Änderungsgeschwindigkeiten unter $0,2 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ werden die Materialien als vollkommen beständig, zwischen $0,2$ und $2,4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ als praktisch beständig und über $2,4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ als wenig beständig angesehen. Diese Einteilung geht auf eine Arbeit zur Beurteilung der Korrosion von Aluminiumoxidkeramiken zurück.^[54]

Die Massenänderungsgeschwindigkeiten können nur bei Kenntnis der spez. Oberfläche der Keramik z. B. nach BET bestimmt werden kann. In manchen Fällen befanden sich die spez. Oberflächen nach BET im unteren Fehlerbereich; in diesem Fall wurde für nicht poröse Materialien die geometrischen Oberflächen verwendet. Mit der Quecksilberporosimetrie wurden die Porengrößen der wichtigsten Keramiken bestimmt.

Im Falle negativer Massenverluste (d. h. bei Massenzunahmen) wird auf die Angabe verzichtet, da eine Extrapolation zu positiven Änderungsgeschwindigkeiten nicht sinnvoll ist.

Bei den untersuchten technischen Keramiken handelt es sich überwiegend um Oxidkeramiken. In Tab. 5.1 sind die verwendeten Materialien aufgeführt. Aluminium- und Zirkonoxidkeramiken wurden untersucht, da diese in der Arbeit von Schacht^[16] je nach Beschaffenheit als korrosionsbeständig beschrieben wurden. Titanoxidkeramiken wurden ausgesucht, weil diese unter hydrothermalen Bedingungen beständig sein sollen.^[17, 55]

Tab. 5.1: Übersicht der untersuchten Keramiken.

Nr.	Verwendete Materialien	Hersteller	Firmenbezeichnung	angegebene Reinheit (nach Hersteller)
1	Al ₂ O ₃	Haldenwanger	Alsint porös	99,7 %
2	Al ₂ O ₃	Friatec	Al25	99,7 %
3	TiO ₂	inocermic	-	rein
4	Al ₂ O ₃ (Ringe)	inocermic	-	rein
5	Al ₂ O ₃ (Pellets)	inocermic	-	rein
6	Al ₂ O ₃	Degussa	-	-
7	TiO ₂	Degussa	-	-
8	TiO ₂	Sachtleben	E3-588-191-001	rein
9	Al ₂ TiO ₅	CeramTec	Aluminium-titanat S	-
10	Al ₂ TiO ₅	CeramTec	Aluminium-titanat T	-
11	Al ₂ O ₃	Südchemie		-
12	TiO ₂	Sachtleben	E3-588-191-002	rein
13	TiO ₂	Sachtleben	TiCatC	rein
14	TiO ₂	Sachtleben	E3-619-022-004	rein
15	TiO ₂	Sachtleben	E3-619-071-033	rein

Eine Übersicht der Versuche mit **Aluminiumoxid** zeigt Tab. 5.2. Einer der gängigsten Katalysatorträger ist γ -Al₂O₃. Dieses Material wurde nicht untersucht, da es in überkritischem Wasser nicht stabil ist.^[16] Aussichtsreich ist hingegen α -Al₂O₃, das aber nur kleine Oberflächen aufweist. Um poröses α -Al₂O₃ handelt es sich bei den Proben Alsint porös, Al25 und beim Al₂O₃ der Firma Inocermic.

Tab. 5.2: Übersicht der Versuche mit Al_2O_3 .

Material	Oberfl. / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	T / P $^{\circ}\text{C} / \text{MPa}$	Medium	Dauer / h	Massenverlust / g g^{-1}	χ / $\text{mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$
Alsint porös	-	390 / 25	3 % AcOH	25	0,1	-
		390 / 25	3 % AcOH	50	0,01	-
		350 / 35	3 % AcOH	50	0,11	-
Al 25	-	390 / 25	3 % AcOH	25	0,35	-
		390 / 25	3 % AcOH	50	0,01	-
		350 / 35	3 % AcOH	50	0,07	-
Al_2O_3 (Ringe) inocermic	-	350 / 35	3 % AcOH	50	0,18	-
		390 / 25	3 % AcOH	50	0,08	-
Al_2O_3 Degussa	266	380 / 35	Wasser	50	-7,09	pos.
Al_2O_3 -Pellets inocermic	-	350 / 35	3 % AcOH	25	0,06	-

- spez. Oberfläche nicht bestimmbar / Ermittlung von χ nicht möglich

Bei den **Titanoxid**-Keramiken handelt es sich im wesentlichen um Anatas. Es gibt Untersuchungen in denen Titanoxid als beständig in überkritischem Wasser angesehen wird.^[17] Zudem ist es möglich, sehr reines Titanoxid mit Oberflächen von etwa $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ darzustellen. Eine Übersicht der Versuche mit Titanoxid gibt Tab. 5.3.

Tab. 5.3: Versuche mit TiO₂-Keramiken.

Material	Oberfl. / m ² g ⁻¹	T / P °C / MPa	Medium	Dauer / h	Massenverlust / g g ⁻¹	χ / mg cm ⁻² d ⁻¹
TiO ₂ inocermic	-	350 / 35	3 % AcOH	50	0,10	-
		390 / 25	3 % AcOH	50	0,05	-
TiO ₂ Degussa	50	380 / 35	Wasser	50	Zerfall	-
TiO ₂ Sachtleben E3-588-191-001	64	350 / 35	Wasser	50	1,67	-0,25
		350 / 35	3 % AcOH	50	Zerfall	-
TiO ₂ Sachtleben E3-588-191-002	55	350 / 35	3 % AcOH	50	0,26	-0,02
		350 / 25	3 % AcOH	25	9,30	-1,62
		390 / 25	Wasser	50	12,17	-1,06
TiCatC Sachtleben	52	410 / 25	Wasser	50	0,95	-0,09
		390 / 25	Wasser	25	1,08	-0,10
TiO ₂ Sachtleben E3-619-022-004	83	410 / 25	Wasser	50	Zerfall	-
TiO ₂ Sachtleben E3-619-071-033	54	410 / 25	Wasser	50	Zerfall	-

- spez. Oberfläche nicht bestimmbar / Ermittlung von χ nicht möglich

Zusätzlich zu den reinen TiO₂- und Al₂O₃-Keramiken wurden auch zwei **Aluminiumtitanat**-Keramiken der Firma Ceramtec untersucht. Die Ergebnisse der Umsetzungen zeigt Tab. 5.4.

Tab. 5.4: Versuche mit Aluminiumtitanat.

Material	Oberfl. / m ² g ⁻¹	T / P °C / MPa	Medium	Dauer / h	Massenverlust / g g ⁻¹	χ / mg cm ⁻² d ⁻¹
Aluminium titanat S	-	350 / 35	3 % AcOH	50	0,45	-
Aluminium titanat T	-	350 / 35	3 % AcOH	50	0,51	-

- spez. Oberfläche nicht bestimmbar / Ermittlung von χ nicht möglich

Neben Materialien, die in der Literatur als beständig in nah- und überkritischem Wasser beschrieben worden sind, wurden auch **Trägermaterialien** bzw. **Katalysatoren** getestet, die in industriellen Verfahren zum Einsatz kommen. Eine Übersicht gibt Tab. 5.5.

Tab. 5.5: Versuche mit herkömmlichen Trägern bzw. Katalysatoren.

Material	Oberfl. / m ² g ⁻¹	T / P °C / MPa	Medium	Dauer / h	Massenverlust / g g ⁻¹	χ / mg cm ⁻² d ⁻¹
PdO auf Al ₂ O ₃ Degussa	250	350 / 35	Wasser	25	-0,64	pos.
HP 661/4 (MoO ₃)	13	350 / 35	Wasser	25	38,38	-28,34
Träger von Süd- chemie (Al ₂ O ₃ /CaO)	-	350 / 35	3 % AcOH	25	10,75	-
Aktivkohle von Degussa	1204	380 / 25	Wasser	25	11,05	-0,09

- spez. Oberfläche nicht bestimmbar / Ermittlung von χ nicht möglich

Die Kriterien, die für einen Einsatz als Katalysatorträger gelten, sind weitgehender. Die Materialien sollten hinsichtlich ihrer Massenänderungsgeschwindigkeit wie oben erwähnt unterhalb 2,4 mg cm⁻² d⁻¹ liegen, zusätzlich aber eine große spez. Oberfläche besitzen und nicht durch Auswaschen an den Korngrenzen brüchig werden oder zerfallen.

Als beständige Materialien können

- **Alsint porös** von Haldenwanger,
- **Al 25** von Friatec,
- **Aluminiumtitanat**-Keramiken der Firma Ceramtec,
- **Al₂O₃- und TiO₂-Keramik** von **Inocermic**,
- **TiCatC** und die **TiO₂-Pellets E3-588-191-002** der Firma **Sachtleben** Chemie

angesehen werden. Alle anderen Materialien zeigen zu hohe Abträge oder zerfallen.

Die Aluminiumtitanat-Keramiken sind als Trägermaterialien nicht geeignet, da sie nicht porös sind und sehr kleine spez. Oberflächen aufweisen.

Von den anderen beständigen und auch porösen Materialien wurden **TiCatC** und die **TiO₂-Pellets E3-588-191-002** als potentielle Trägermaterialien ausgewählt, da diese sowohl be-

ständig sind als auch mit etwa 50 m²/g nennenswerte spez. Oberflächen besitzen. Auch nach den Versuchen bleiben diese in der gleichen Größenordnung, es findet kein Sintern statt.

Die Materialien wurden röntgenographisch untersucht. Beide Materialien zeigen die Reflexe von Anatas; die Diffraktogramme sind im Anhang aufgeführt.

Im weiteren werden Versuche unternommen, Edelmetalle auf diese Träger aufzubringen. Die Materialien werden mit Platin- bzw. Palladiumsalzen imprägniert, danach wird zum jeweiligen Metall reduziert.

5.2 Versuche zur Darstellung von Katalysatoren

Zur Darstellung SCW-resistenter Katalysatoren wurden die beiden geeigneten Keramiken mit einer wässrigen Hexachloroplatinsäure-Lösung imprägniert. Die Träger werden nach dem Imprägnieren eine Stunde in einem Drehrohrföfen im Wasserstoffstrom bei 500 °C reduziert. Es wurde 5 % (L L⁻¹) Wasserstoff in Stickstoff verwendet.

Die Platinanteile wurden ermittelt, indem ein Teil der behandelten Träger in Königswasser aufgeschlossen werden. Danach wird der Platingehalt über Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. In Tab. 5.6 sind Dauer der Imprägnierung, Konzentration der Lösung, spez. Oberflächen nach der anschließenden Reduktion und die Platinanteile angeführt.

Tab. 5.6: Übersicht der Imprägnierungen.

Material	spez. Oberfl. / m ² g ⁻¹	Konzentration / mmol L ⁻¹	Anteil an Platin / mg g ⁻¹	Dauer / h
TiCatC	52	10	1,64	15
E3-588-191-002	63	10	4,55	15

Nach der Reduktion werden Korrosionsversuche mit den Materialien unternommen. Die Träger werden für 50 Stunden überkritischem Wasser bei 410 °C und 250 bar ausgesetzt. Eine Übersicht gibt Tab. 5.7, der Verlust an aktivem Material ist in Tab. 5.8 dargestellt.

Tab. 5.7: Versuche zur Korrosion mit den Katalysatoren.

Material	Oberfl. / m ² g ⁻¹	T / P °C / MPa	Medium	Dauer / h	Massenverlust / g g ⁻¹	χ / mg cm ⁻² d ⁻¹
TiCatC	52	410 / 25	Wasser	50	1,838	-0,170
E3-588-191-002	63	410 / 25	Wasser	50	11,98	-0,093

Tab. 5.8: Masseverlust an Platin nach Korrosionsversuchen.

Material	Anteil an Platin vorher / mg g ⁻¹	Anteil an Platin nachher / mg g ⁻¹	Verlust / %
TiCatC	1,64	0,85	48
E3-588-191-002	4,55	1,30	71

Die Materialien weisen hohe Verluste an Platin auf. Die Abträge sind aber insgesamt gering, d. h. die Materialien sind stabil. Demnach ist Platin auf der Oberfläche nur schwach gebunden. Im Rahmen der Untersuchungen ist es nicht möglich eine Aussage darüber zu treffen, ob Platin chemisch aufgelöst oder mechanisch abgetragen wurde. Der hergestellte Katalysator ist in überkritischem Wasser stabil und wurde im weiteren für die Hydrierungsversuche verwendet.

5.3 Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser

Zum besseren Verständnis der Reaktionsabläufe in nah- und überkritischem Wasser wurden eine Reihe von Modellreaktionen untersucht, d. h. einfache Reaktionen, deren Mechanismen zumindest unter Standardbedingungen bekannt sind und bei denen weitestgehend keine Neben- oder Folgeprodukte entstehen.

Die Substanzen mit in der Natur häufig vorkommenden funktionellen Gruppen wie die OH-Gruppe in Kohlehydraten und die Ester-Gruppe in Fetten und Ölen wurden für die Experimente ausgewählt. Infolge dessen wurden zwei Reaktionstypen untersucht: Dehydratisierungen von Alkoholen und Esterspaltungen. Die Dehydratisierungen liefern ausgehend von Alkoholen die entsprechenden Alkene (mit Ausnahme von 1,4-Butandiol, dieses reagiert zu Tetrahydrofuran), die Ester werden zu Alkohol und Säure gespalten.

Zusätzlich wurde der Einfluss von Salzen auf die Reaktionen getestet, da in Biomassen auch Mineralien vorhanden sind. Es wurden Natrium-, Magnesium- und Zinksulfat zugegeben. Die wässrige Reaktionslösungen enthalten jeweils 5 % (g g⁻¹) an Edukt, es sei denn, die Löslichkeit bei Umgebungstemperatur ist geringer. In diesem Fall wird eine niedrigere Konzentration eingesetzt. Die Versuch mit *tert*-Butanol wurden mit einem Massenanteil von 2 % (g g⁻¹) durchgeführt, da infolge des hohen Umsatzes und des damit verbundenen hohen Gasstroms der Druck bei höheren Konzentrationen nicht zu regeln war. Die Verweilzeiten bei den Versuchen betrugen 30 s. Da es aber bei hohen Temperaturen und der damit verbun-

denen niedrigeren Dichte Probleme bei der Regelung des Drucks gab, wurde die Verweilzeit bei späteren Versuchen auf 20 s gesenkt.

5.3.1 Einfache Alkohole zu Olefinen

Es wurden *iso*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *tert*-Butanol und Cyclohexanol untersucht. Den Reaktionsmischungen wurde 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄ zugesetzt. Im Lauf der Versuche wurde ZnSO₄ aber durch 0,02 % (g g⁻¹) MgSO₄ ersetzt, da es mit ZnSO₄ häufig infolge von ausfallendem Salz zu Verstopfungen in der Versuchsanlage kam. Aus dem gleichen Grund wurden die Versuche bei relativ hohem Druck (40 MPa) durchgeführt. Deshalb wurden einige Reaktionen bei 25 MPa und Temperaturen von 330 bis 410 °C und bei 380 °C und Drücken von 25 bis 40 MPa untersucht, andere nur bei unterschiedlichen Temperaturen und 40 MPa.

5.3.1.1 Umsetzungen mit *iso*-Propanol

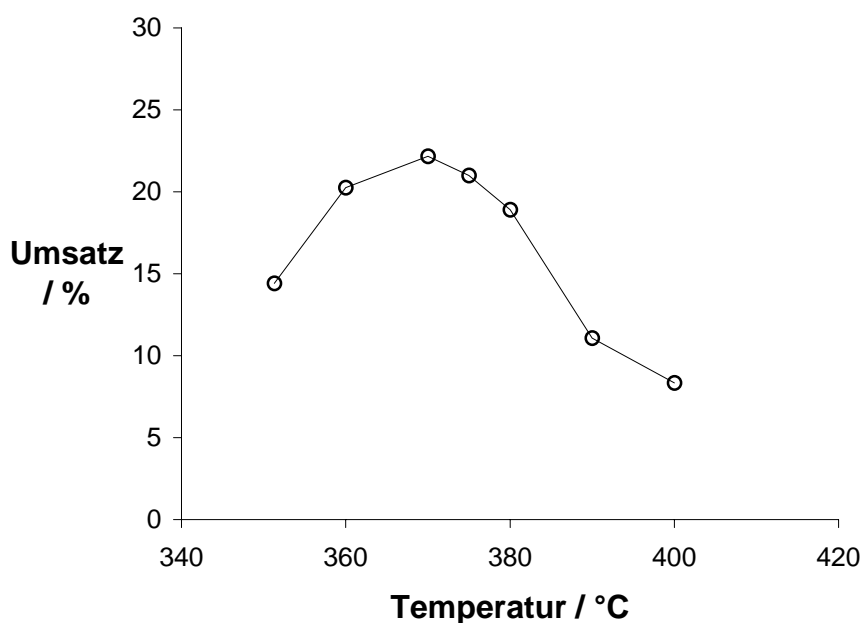


Abb. 5.1: Umsatz von 5 % (g g⁻¹) *iso*-Propanol bei 25 MPa und unterschiedlichen Temperaturen bei 20 s Verweilzeit.

In Abb. 5.1 sieht man den Umsatz von *iso*-Propanol bei Temperaturen von 350 bis 400 °C und 25 MPa. Der Alkohol reagiert zu Propen. Die mittlere Verweilzeit beträgt 20 s. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Protonenkonzentration. Im unterkritischen Bereich liegt der K_w -Wert bei $10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, d. h. es liegen wesentlich mehr Ionen vor als bei Standardbedingungen. So liegt denn auch der maximale Umsatz im unterkritischen bei 370 °C.

Bei Überschreiten des kritischen Bereichs fallen K_w -Wert und Dielektrizitätszahl stark ab; damit wird die Reaktion von *iso*-Propanol gehemmt und der Umsatz fällt ab.

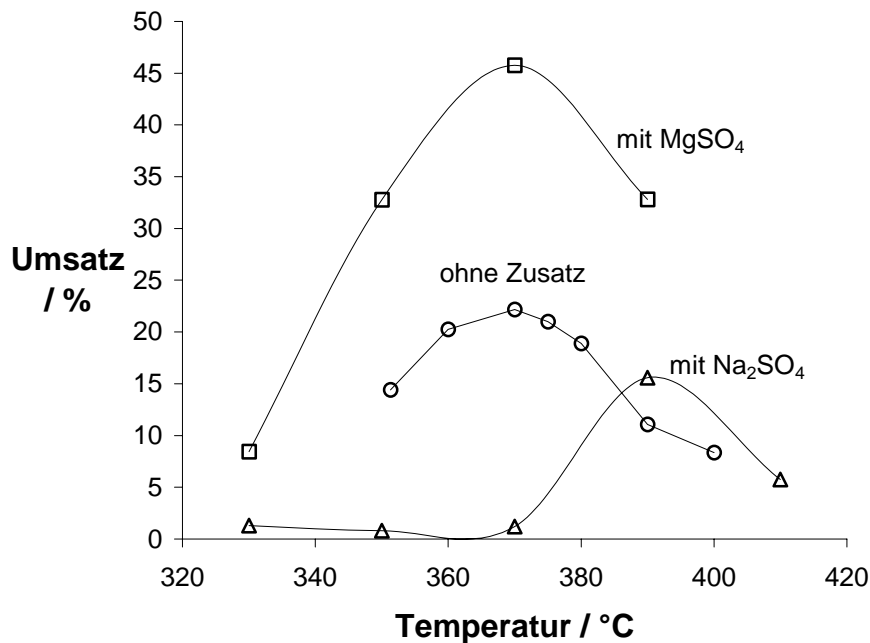


Abb. 5.2: Umsatz von 5 % (g g^{-1}) *iso*-Propanol bei unterschiedlichen Temperaturen, 25 MPa und 30 s Verweilzeit mit Zusatz von 0,1 % (g g^{-1}) Na_2SO_4 und 0,02 % (g g^{-1}) MgSO_4 .

Die Umsätze mit Zusatz von 0,1 % (g g^{-1}) Na_2SO_4 und 0,02 % (g g^{-1}) MgSO_4 unter denselben Bedingungen zeigt Abb. 5.2. Die mittlere Verweilzeit liegt bei 30 s. Der qualitative Verlauf ist ähnlich, nur ist der maximale Umsatz bei Zugabe von MgSO_4 zu niedrigeren und bei Zugabe von Na_2SO_4 zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die Versuche mit MgSO_4 zeigen höhere, die mit Na_2SO_4 zeigen niedrigere Umsätze.

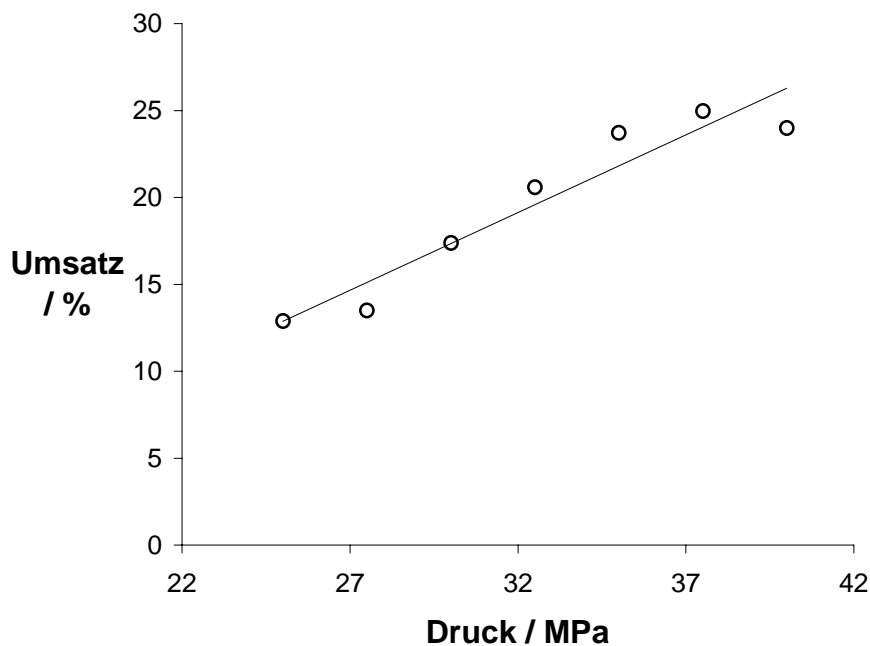


Abb. 5.3: Umsatz von 5 % (g g^{-1}) *iso*-Propanol bei 380 °C, unterschiedlichen Drücken und 30 s Verweilzeit.

Die Druckabhängigkeit der Dehydratisierung von *iso*-Propanol bei 380 °C und 30 s Verweilzeit zeigt Abb. 5.3. Der Umsatz steigt mit zunehmendem Druck leicht an. Der Verlauf lässt sich mit der zunehmenden Dissoziation des Wassers mit steigendem Druck erklären, was die Reaktion begünstigt.

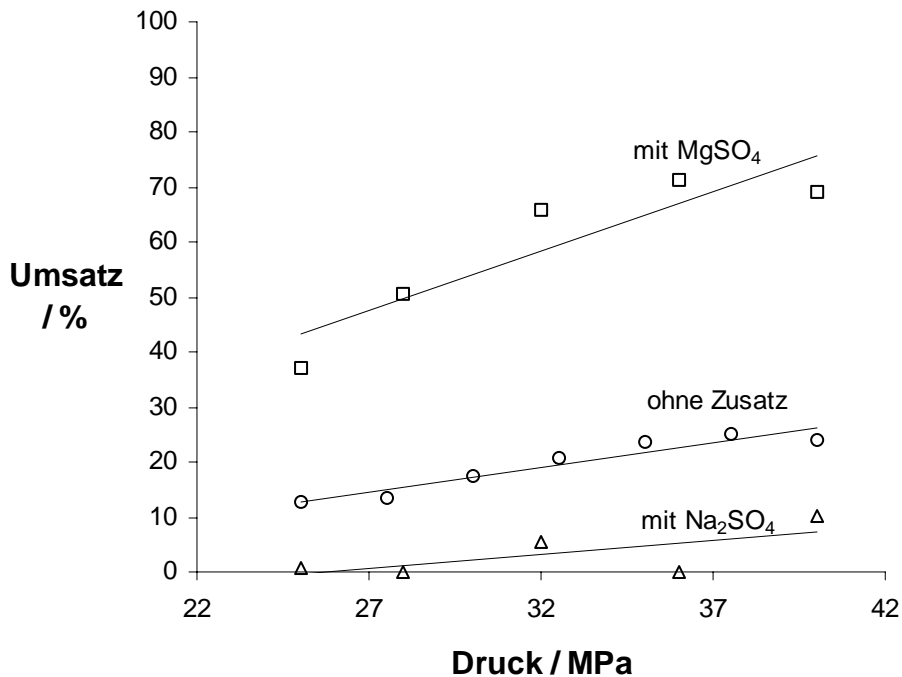


Abb. 5.4: Umsatz von 5 % (g g⁻¹) *iso*-Propanol bei 380 °C, unterschiedlichen Drücken und 30 s Verweilzeit mit Zusatz 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,02 % (g g⁻¹) MgSO₄.

Die Druckabhängigkeit bei 380 °C mit Zusatz von 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,02 % (g g⁻¹) MgSO₄ bei 30 s Verweilzeit zeigt Abb. 5.4. Der positive Einfluss von MgSO₄ und der negative von Na₂SO₄ ist deutlich zu erkennen. Der Verlauf unter Zusatz von Magnesiumsalz ist ähnlich dem ohne Salz, allerdings zu höheren Umsätzen hin verschoben. Natriumsulfat hingegen hemmt die Reaktion. Hier zeigt sich wie bei der Temperaturvariation der positive Einfluss des zweiwertigen Kations und der negative des Natriumsalzes.

5.3.1.2 Umsetzungen mit *n*-Butanol

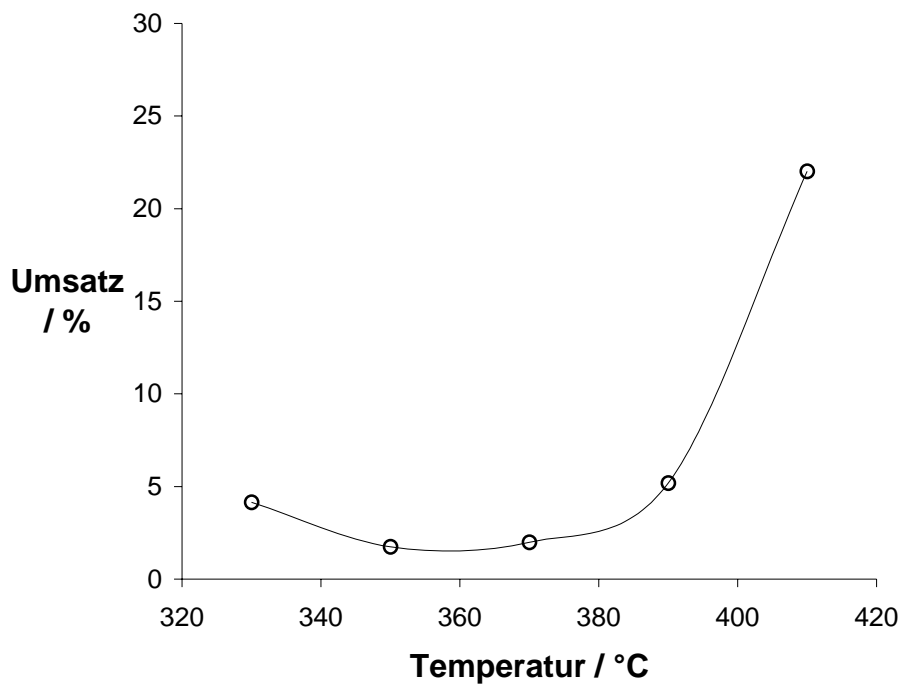


Abb. 5.5: Umsatz von 5 % (g g^{-1}) *n*-Butanol bei 25 MPa, unterschiedlichen Temperaturen und 30 s Verweilzeit.

Der Umsatz von ***n*-Butanol** bei 25 MPa und Temperaturen von 330 bis 410 °C bei einer Verweilzeit von 30 s ist sehr gering und liegt unter 5 %. Lediglich für die höchste Temperatur liegt der Umsatz bei 22 %.

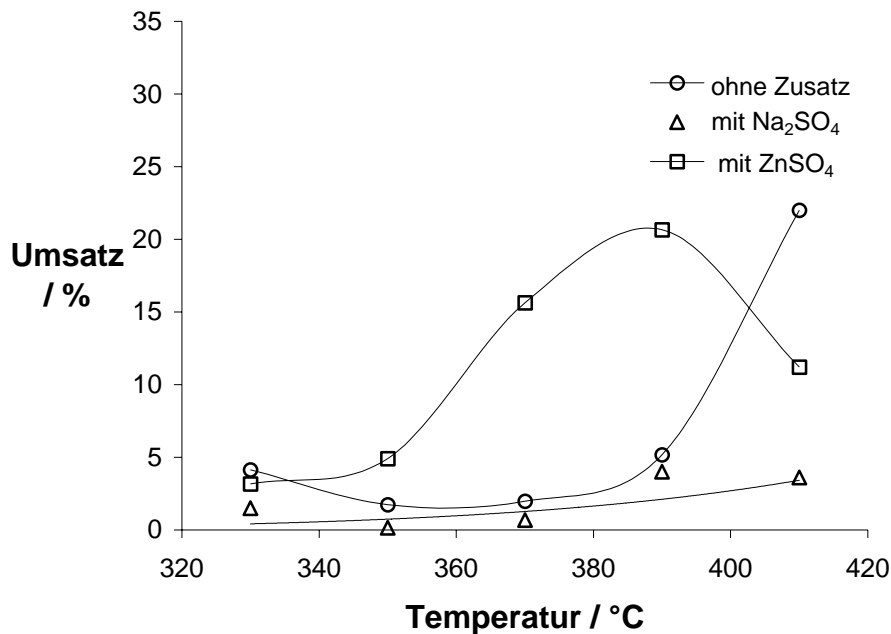


Abb. 5.6: Umsatz von 5 % (g g⁻¹) n-Butanol bei unterschiedlichen Temperaturen, 25 MPa und 30 s Verweilzeit mit Zusatz von 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄.

Die Ergebnisse mit Zusätzen von 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ bei gleicher Verweilzeit zeigt Abb. 5.6. Auch hier führt der Zusatz des zweiwertigen Kations, wie oben von Magnesiumsalz, zu einem deutlich erhöhten Umsatz. Der Verlauf zeigt ein Maximum bei 390 °C und fällt danach ab. Der Umsatz nach Zugabe von Natriumsulfat ist geringer als der ohne Zugabe von Salz.

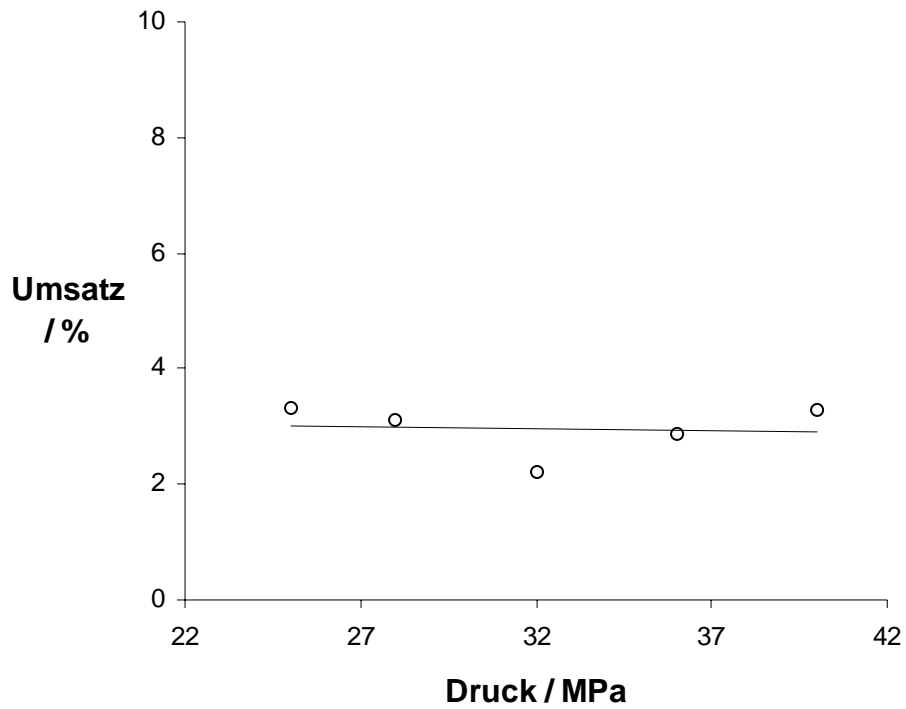


Abb. 5.7: Umsatz von 5 % (g g^{-1}) n-Butanol bei 380 °C, unterschiedlichen Drücken und 30 s Verweilzeit.

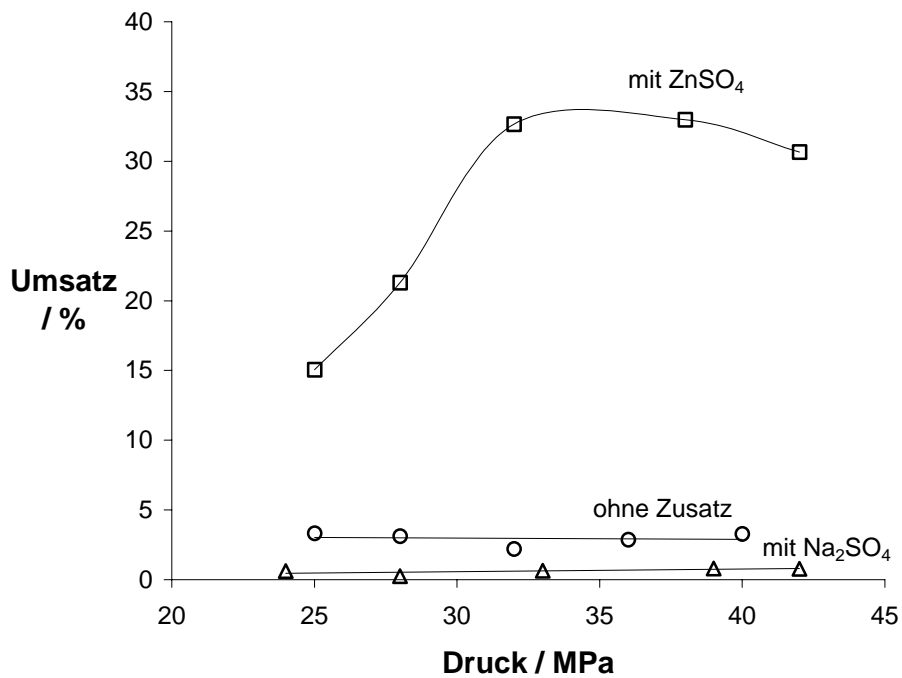


Abb. 5.8: Umsatz von 5 % (g g^{-1}) n-Butanol bei 380 °C, unterschiedlichen Drücken und 30 s Verweilzeit mit Zusatz von 0,1 % (g g^{-1}) Na_2SO_4 und 0,1 % (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Die Druckabhängigkeit der *n*-Butanoldehydratisierung bei 380 °C zeigt Abb. 5.7, der selbe Verlauf mit den Druckabhängigkeiten bei Zugabe von 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die mittlere Verweilzeit liegt bei 30 s. Ohne Zugabe von Salz ist der Umsatz sehr gering, er bleibt unter 5 %. Durch den Zusatz von ZnSO₄ erzielt man überhaupt erst nennenswerte Umsätze, man beobachtet einen Anstieg bis auf 33 % bei 38 MPa. Die Zugabe von Natriumsulfat führt zu schlechteren Resultaten als der Versuch ohne Salz.

5.3.1.3 Umsetzungen von *iso*-Butanol

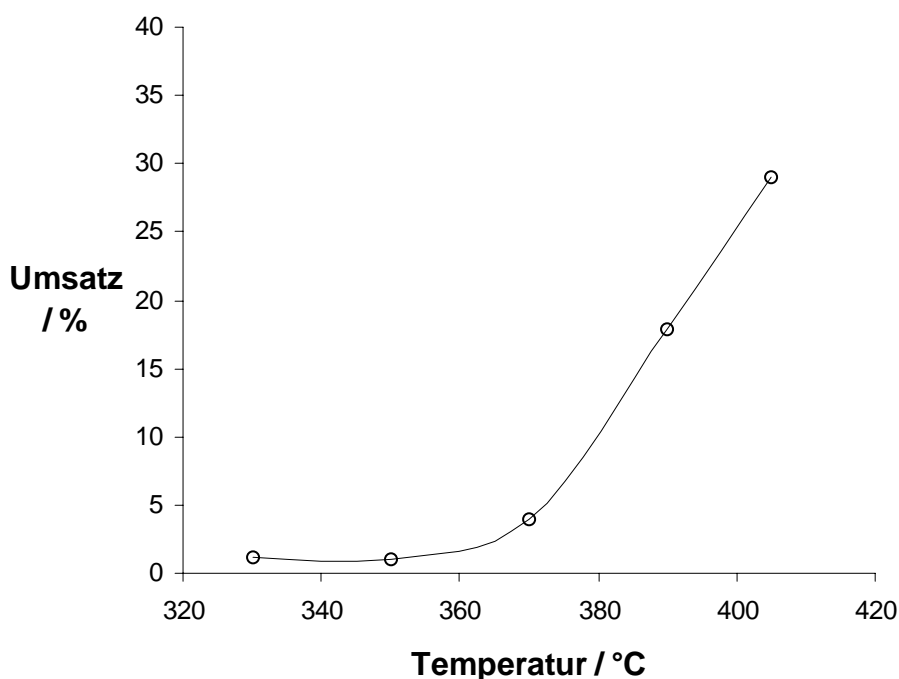


Abb. 5.9: Umsatz von 5 % (g g⁻¹) *iso*-Butanol mit 0,02 % (g g⁻¹) MgSO₄ bei 40 MPa, unterschiedlichen Temperaturen und 20 s Verweilzeit.

***Iso*-Butanol** (5 % (g g⁻¹) in Wasser) zeigt bei 40 MPa und Temperaturen von 330 bis 410 °C bei 20 s mittlerer Verweilzeit keine merklichen Umsätze, ebenso mit 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄. Lediglich mit 0,02 % (g g⁻¹) MgSO₄ zeigen sich oberhalb von 380 °C deutliche Umsätze (Abb. 5.9).

5.3.1.4 Umsetzungen mit *tert.*-Butanol

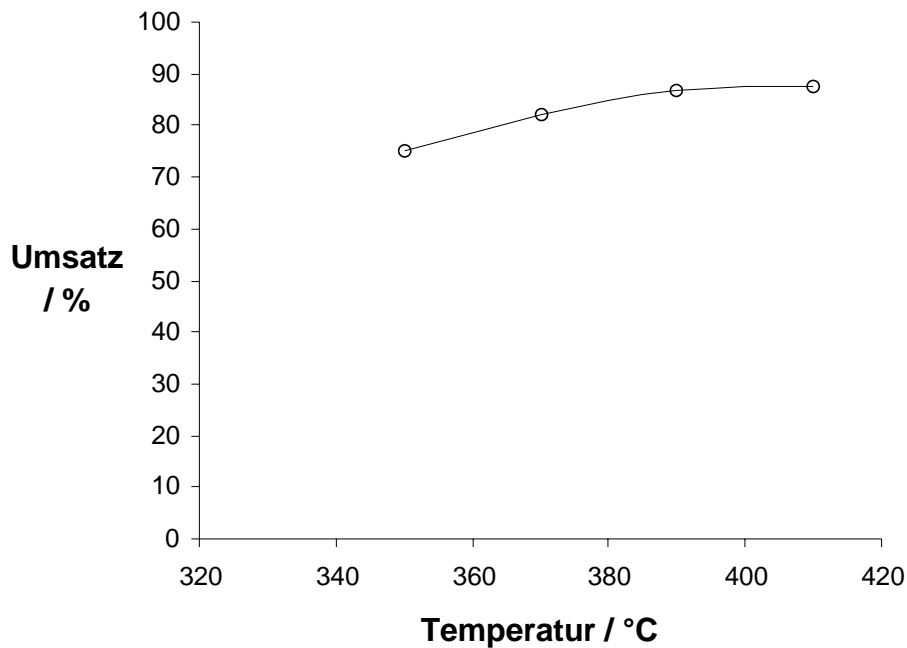


Abb. 5.10: Umsatz von 2 % (g g^{-1}) *tert*-Butanol bei 40 MPa, unterschiedlichen Temperaturen und 20 s Verweilzeit.

Die Umsätze der Dehydratisierung von 2 % (g g^{-1}) *tert*-Butanol bei 40 MPa und unterschiedlichen Temperaturen bei einer mittleren Verweilzeit von 20 s liegen zwischen 75 und 90 %. Aufgrund der durch den hohen Gasstrom bedingten regelungstechnischen Probleme wurden 2 anstatt 5 Massenprozent an Edukt eingesetzt.

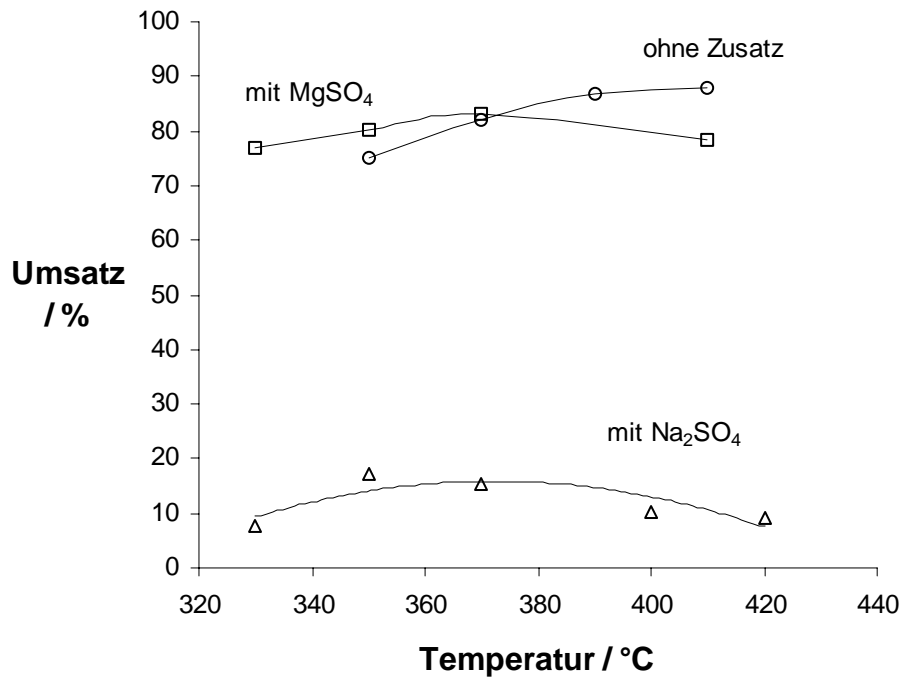


Abb. 5.11: Umsatz von 2 % (g g⁻¹) *tert*-Butanol mit und ohne Zusatz von 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,02 % (g g⁻¹) MgSO₄ bei 40 MPa, unterschiedlichen Temperaturen und 20 s Verweilzeit.

Die Umsätze mit Zusatz von 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,02 % (g g⁻¹) MgSO₄ zeigt Abb. 5.11. Hier ist sehr deutlich zu sehen wie Na₂SO₄ die Reaktion negativ beeinflusst. Die Umsätze nach Zugabe von Na₂SO₄ sind deutlich niedriger, sie liegen bei etwa 15 %. MgSO₄ hat in diesem Fall kaum Einfluss, da der Umsatz fast vollständig ist.

5.3.2 1,4-Butandiol zu THF

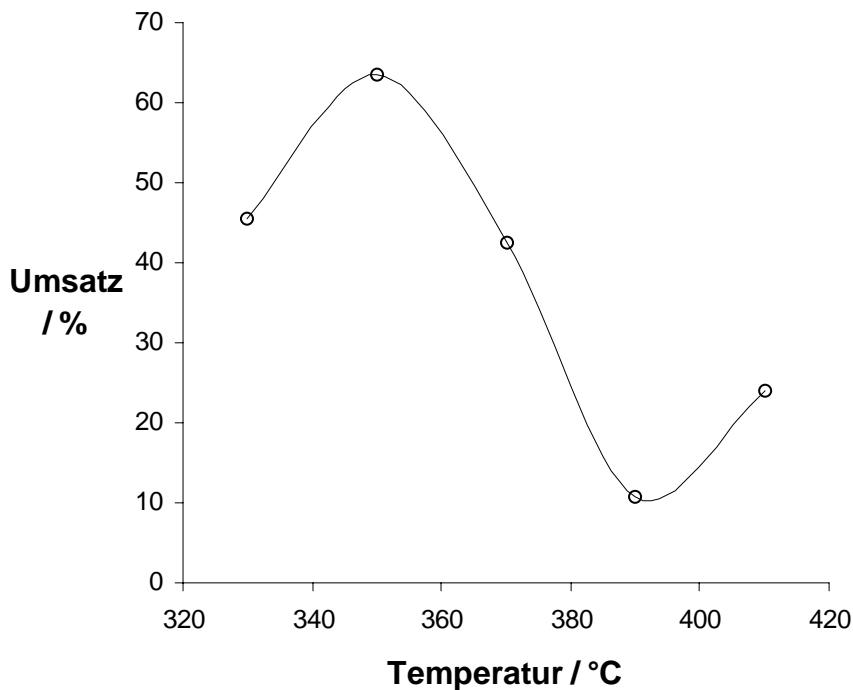


Abb. 5.12: Temperaturvariation mit 5 % (g g⁻¹) 1,4-Butandiol bei 25 MPa und 30 s Verweilzeit.

Der Umsatz von 5 % (g g⁻¹) 1,4-Butandiol in Wasser bei 25 MPa und verschiedenen Temperaturen zeigt den charakteristischen Verlauf für Reaktionen mit ionischem Mechanismus in diesem Medium. Die mittlere Verweilzeit liegt bei 30 s. Das Maximum im Umsatz beträgt 64 % bei 350 °C.

Im unterkritischen Bereich sind K_w -Wert und Dielektrizitätszahl recht hoch, wodurch die Reaktion begünstigt wird. Deshalb steigt im unterkritischen Bereich der Umsatz mit zunehmender Temperatur an. Bei Überschreiten des kritischen Bereichs fallen K_w -Wert und Dielektrizitätszahl stark ab. Entsprechend fällt der Umsatz von 1,4 Butandiol. Zu höheren Temperaturen hin steigt dieser dann nach Arrhenius wieder an.

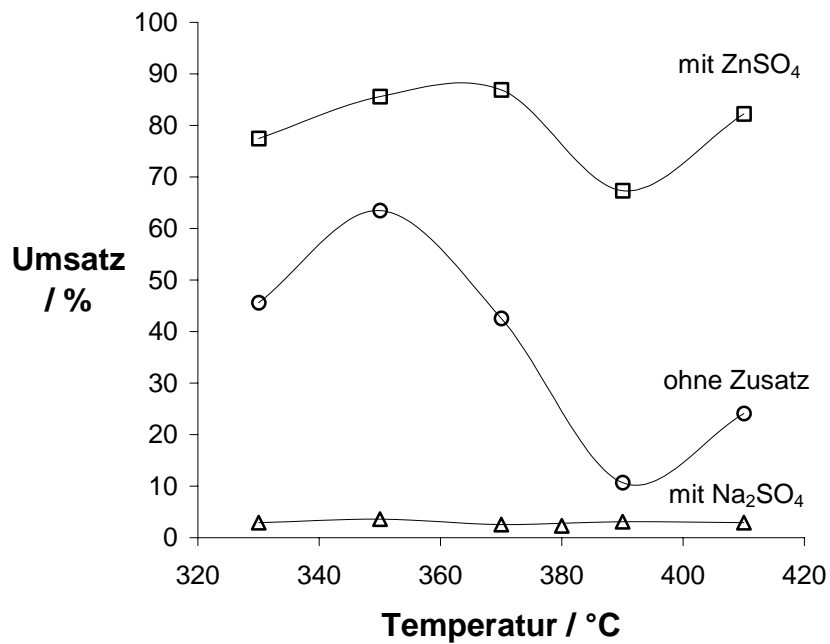


Abb. 5.13: Umsatz von 5 % (g g⁻¹) 1,4-Butandiol bei 25 MPa mit und ohne Salzzugabe bei unterschiedlichen Temperaturen und 30 s Verweilzeit.

Die Temperaturvariation mit 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄ ist in Abb. 5.13 dargestellt. Der Verlauf nach Zusatz von ZnSO₄ ist ähnlich dem ohne Salz, nur zu deutlich höheren Umsätzen hin verschoben. Na₂SO₄ hat hier einen stark negativen Einfluss, die Umsätze sinken unter 5 %.

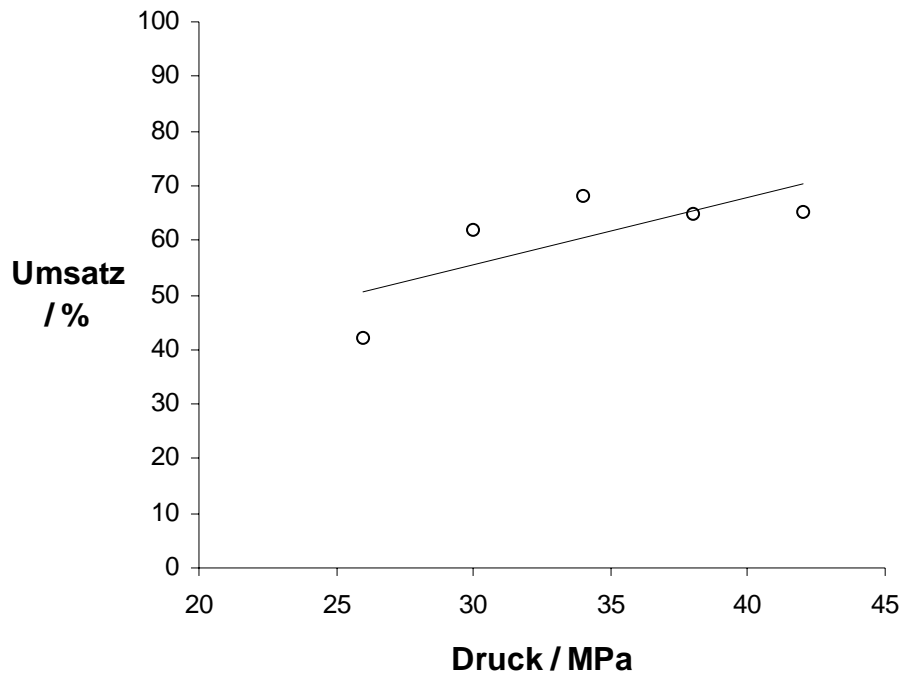


Abb. 5.14: Umsatz von 5 % (g g^{-1}) 1,4-Butandiol bei 380 °C, unterschiedlichen Drücken und 30 s Verweilzeit.

Der Umsatz von 5 % (g g^{-1}) 1,4-Butandiol bei 380 °C und unterschiedlichen Drücken bei 30 s mittlerer Verweilzeit steigt mit zunehmendem Druck leicht an. Eine Darstellung liefert Abb. 5.14.

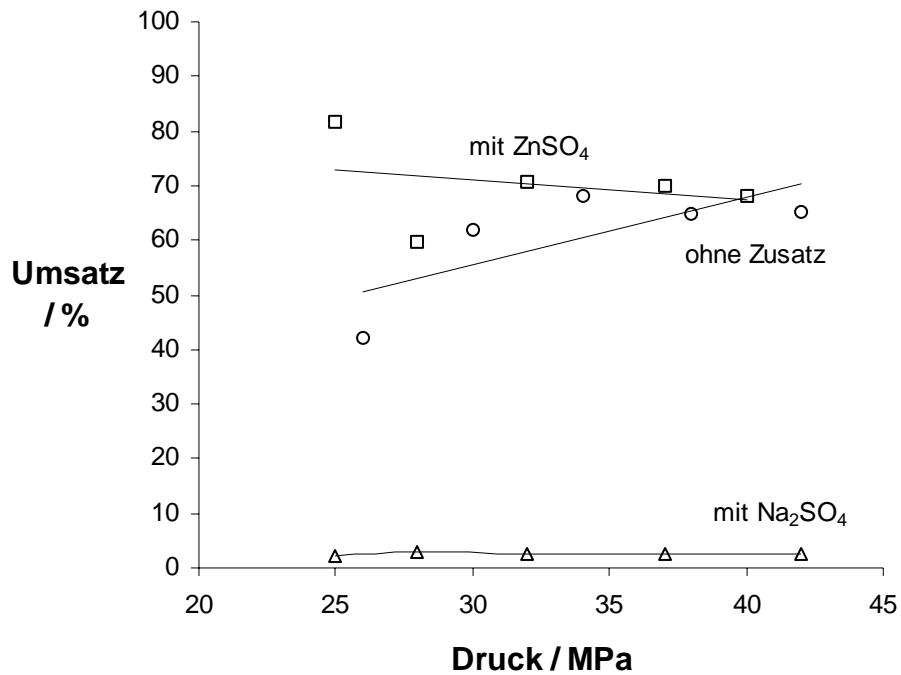


Abb. 5.15: Umsatz von 5 % (g g⁻¹) 1,4-Butandiol bei 380 °C, unterschiedlichen Drücken und 30 s Verweilzeit mit Zusatz von 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄.

Die Umsätze von 1,4-Butandiol (5 % (g g⁻¹) in Wasser) nach Salzzugabe sind in Abb. 5.15 dargestellt. Es wurden 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄ zugesetzt. Auch hier der charakteristische Befund: Die Zugabe von Na₂SO₄ führt dazu, dass nahezu kein Umsatz mehr gemessen wird. Die Umsätze nach Zugabe von ZnSO₄ entsprechen in etwa denen ohne Salzzusatz.

5.3.3 Esterhydrolyse

Carbonsäureester reagieren in SCW zu den entsprechenden Säuren und Alkoholen. Untersucht werden im Folgenden die Verseifung von Essigsäureethylester und von Propionsäureethylester. Zusätzlich wird der Einfluss von Salzen auf die Reaktionen untersucht.

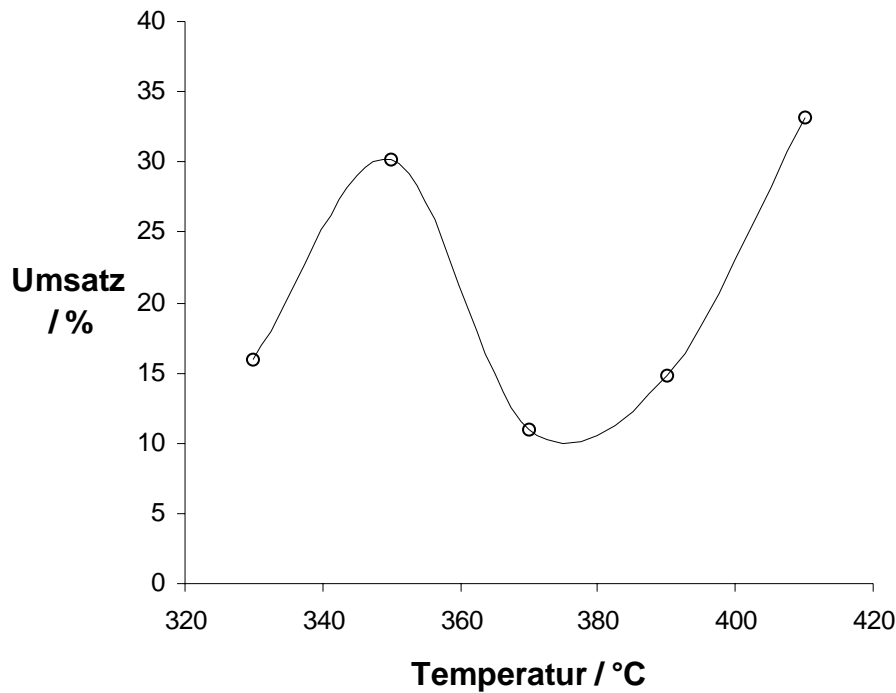


Abb. 5.16: Der Umsatz von Essigsäureethylester bei 25 MPa und verschiedenen Temperaturen bei 20 s Verweilzeit.

Den Umsatz von 5 % (g g^{-1}) Essigsäureethylester in Wasser bei 25 MPa und Temperaturen zwischen 330 und 410 °C zeigt Abb. 5.16. Die mittlere Verweilzeit liegt bei 20 s. Es zeigt sich der charakteristische Temperaturverlauf wie auch bei der Temperaturvariation von 1,4-Butandiol (s. Abb. 5.12). Der Umsatz nimmt zunächst mit steigender Temperatur zu und fällt mit Überschreiten des kritischen Punktes wieder ab. Zu höheren Temperaturen hin nimmt der Umsatz dann wieder zu.

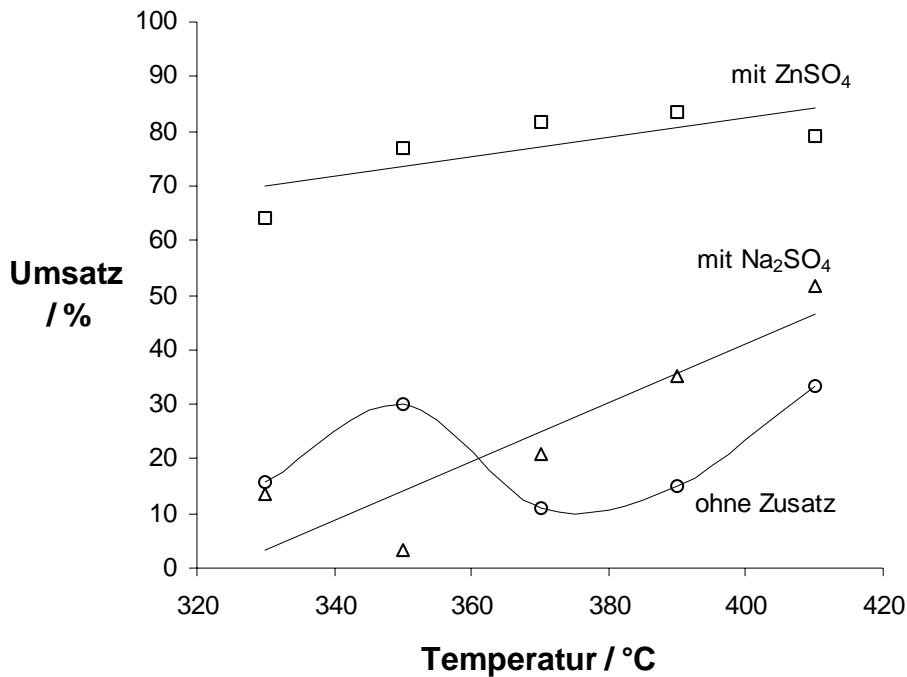


Abb. 5.17: Umsatz von 5 % (g g⁻¹) Essigsäureethylester bei 25 MPa und verschiedenen Temperaturen bei 20 s Verweilzeit mit Zusatz von 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄.

Die Ergebnisse der Versuche von 5 % (g g⁻¹) Essigester nach Zugabe von 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄ bei 25 MPa sind in Abb. 5.17 dargestellt. Hier bewirkt die Zugabe von Na₂SO₄ z. T. leicht erhöhte Umsätze, im Mittel sind die Umsätze aber vergleichbar mit denen ohne Zusatz von Salz. Die Zugabe von ZnSO₄ bewirkt eine deutliche Steigerung des Umsatzes, dieser liegt anstatt bei Werten um die 25 % bei um die 80 %.

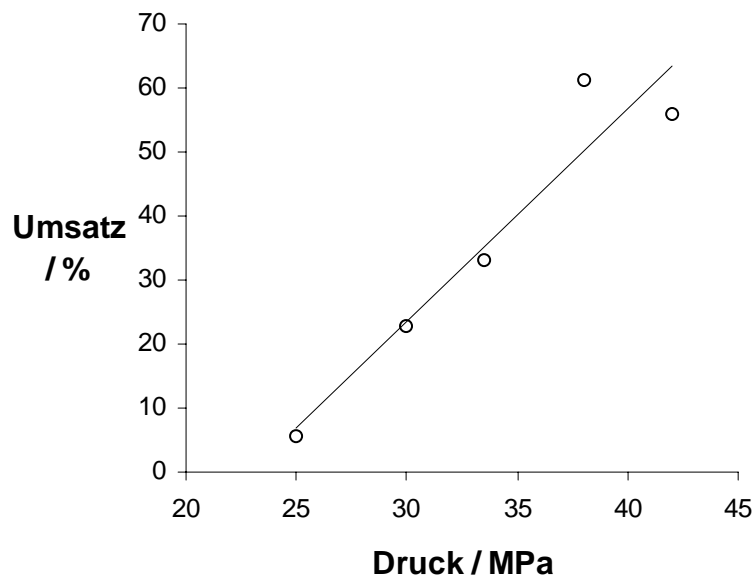


Abb. 5.18: Umsatz von Essigsäureethylester (5 % (g g⁻¹)) bei 380 °C, verschiedenen Drücken und 20 s Verweilzeit.

Die Druckabhängigkeit der Esterspaltung von 5 % (g g⁻¹) Essigsäureethylester zeigt Abb. 5.18. Die Temperatur beträgt 380 °C bei einer Verweilzeit von 20 s und Drücken zwischen 25 und 42 MPa. Hier kann man einen Anstieg des Umsatzes mit steigendem Druck beobachten. Der höchste Umsatz liegt hier mit 61 % bei 38 MPa.

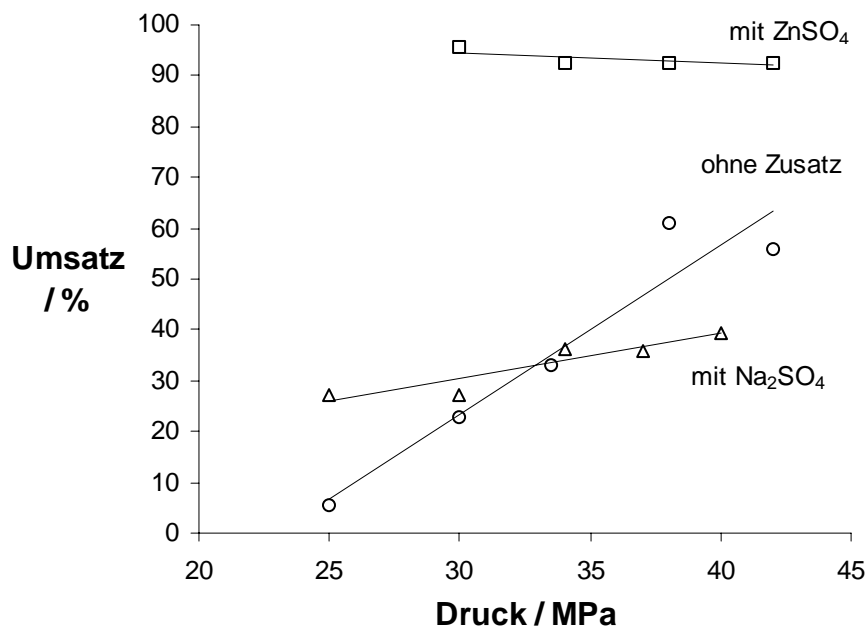


Abb. 5.19: Umsatz von 5 % (g g⁻¹) Essigsäureethylester bei 380 °C, verschiedenen Drücken und 20 s Verweilzeit mit Zusatz von 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄.

Die Umsätze von 5 % (g g⁻¹) Essigsäureethylester nach Zugabe von Salzen zeigt Abb. 5.19. Es wurden 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) ZnSO₄ zugegeben. Die Umsätze mit Na₂SO₄ zeigen eine geringere Druckabhängigkeit, im Mittel sind sie aber in etwa gleich groß wie ohne Salzzugabe. ZnSO₄ führt zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes, er erreicht etwa 95 %.

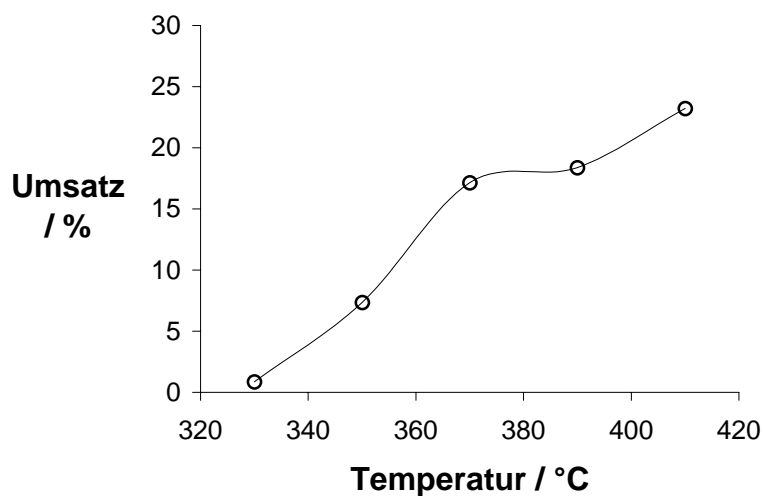


Abb. 5.20: Umsatz von 1,7 % (g g^{-1}) Ethylpropionat bei 40 MPa, unterschiedlichen Temperaturen und 20 s Verweilzeit.

Den Umsatz von Ethylpropionat (1,7 % (g g^{-1}) in Wasser) bei 40 MPa und Temperaturen von 330 bis 410 °C bei 20 s mittlerer Verweilzeit zeigt Abb. 5.20. 1,7 % (g g^{-1}) entsprechen einer gesättigten Lösung bei Standardbedingungen. Man sieht eine Zunahme des Umsatzes mit steigender Temperatur.

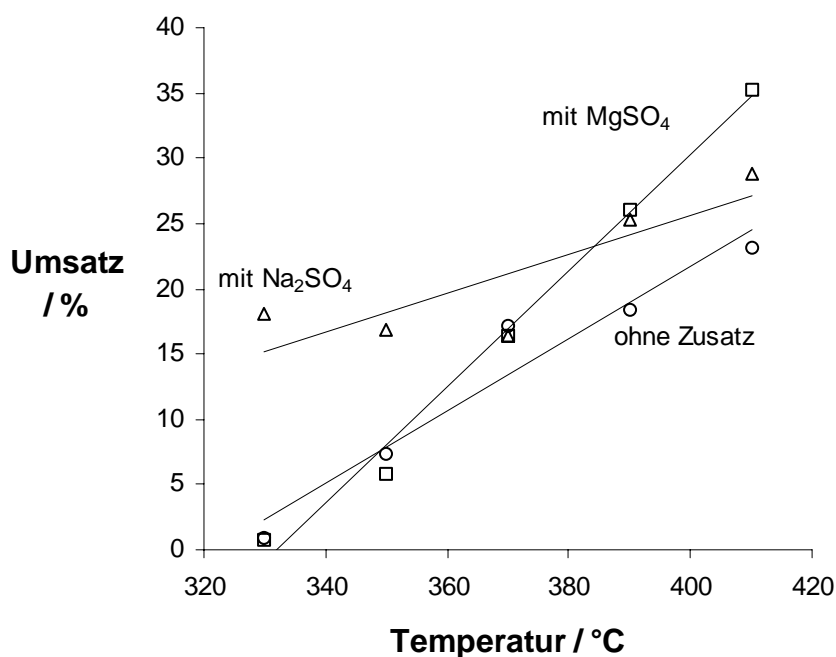


Abb. 5.21: Umsatz von 1,7 % (g g^{-1}) Ethylpropionat bei 40 MPa, unterschiedlichen Temperaturen und 20 s Verweilzeit mit Zusatz von 0,02 % (g g^{-1}) MgSO_4 und 0,1 % (g g^{-1}) Na_2SO_4 .

Die Umsätze von 1,7 % (g g^{-1}) Ethylpropionat mit Zusatz von 0,1 % (g g^{-1}) Na_2SO_4 und 0,02 % (g g^{-1}) MgSO_4 sind in Abb. 5.21 dargestellt. Der Zusatz von MgSO_4 führt dazu, dass der Umsatz mit steigender Temperatur stärker zunimmt. Na_2SO_4 bewirkt in diesem Fall, dass der Umsatz weniger stark ansteigt. Im Mittel liegen die Umsätze nach Salzzugabe etwas höher.

5.4 Kinetik der Esterspaltungen

Der Einfluss der Verweilzeit auf die Esterspaltung wurde untersucht. Die Abhängigkeit des Umsatzes der Hydrolysen von Essigsäureethylester und Propionsäureethylester von der Verweilzeit wurde ermittelt.

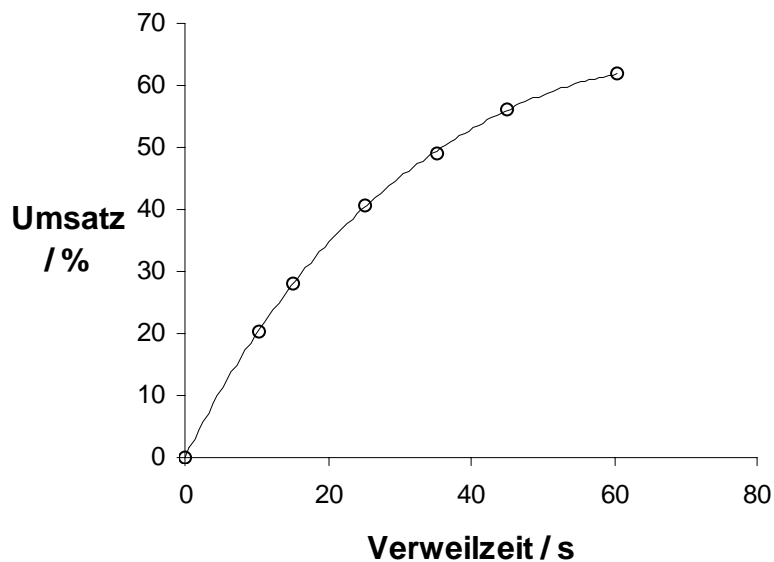


Abb. 5.22: Umsatz von 5 % Essigsäureethylester in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 365 °C und 25 MPa.

Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit bei 365 °C und 25 MPa zeigt Abb. 5.22. Der Umsatz steigt mit zunehmender Verweilzeit an.

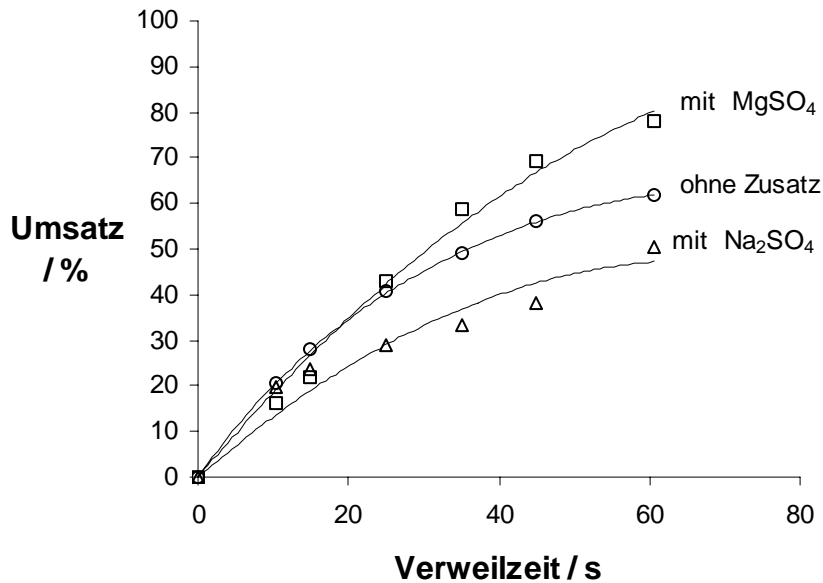


Abb. 5.23: Umsatz von 5 % (g g⁻¹) Essigsäureethylester bei 365 °C und 25 MPa in Abhängigkeit der Verweilzeit nach Zugabe von 0,02 % (g g⁻¹) MgSO₄ und 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄.

Die gleiche Reaktion (365 °C und 25 MPa) bei unterschiedlichen Verweilzeiten mit Zusatz von 0,1 % (g g⁻¹) Na₂SO₄ und 0,02 % (g g⁻¹) MgSO₄ ist in Abb. 5.23 dargestellt. Die Zugabe von MgSO₄ erhöht den Umsatzverlauf leicht, Na₂SO₄ erniedrigt ihn leicht. Die Verläufe sind aber ähnlich dem ohne Salz.

Das Resultat mit Zugabe von Salzen entspricht den Beobachtungen aus vorhergehenden Untersuchungen: Zweiwertige Salze (Mg²⁺ o. Zn²⁺) erhöhen den Umsatz, Natriumsalz verringert ihn.

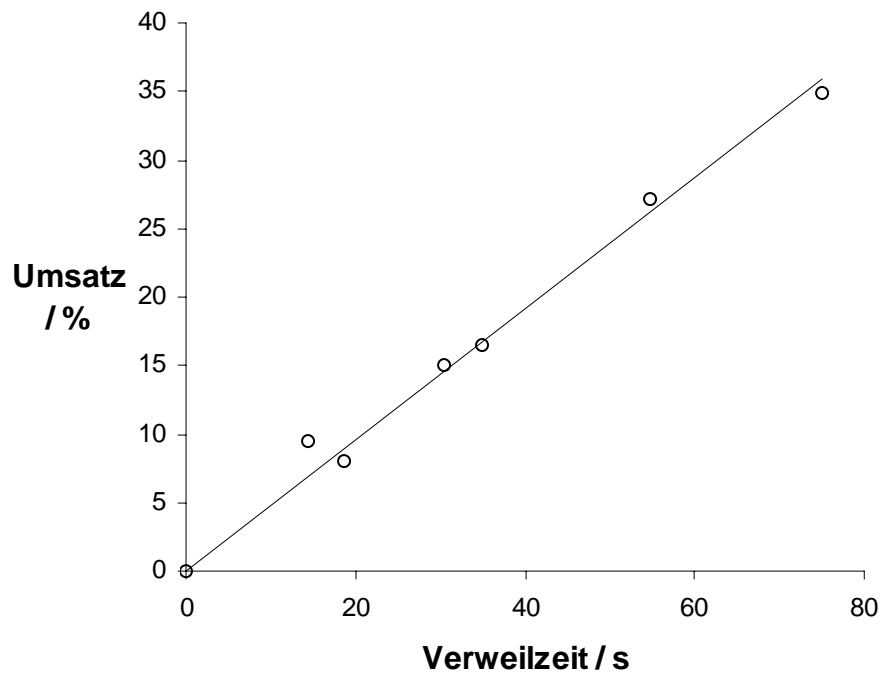


Abb. 5.24: Umsatz bei unterschiedlichen Verweilzeiten von 1,7 % (g g^{-1}) Ethylpropionat bei 350 °C und 40 MPa.

Ethylpropionat (1,7 % (g g^{-1}) in Wasser) zeigt bei 350 °C und 40 MPa ebenfalls einen steigenden Umsatz mit zunehmender Verweilzeit (Abb. 5.24).

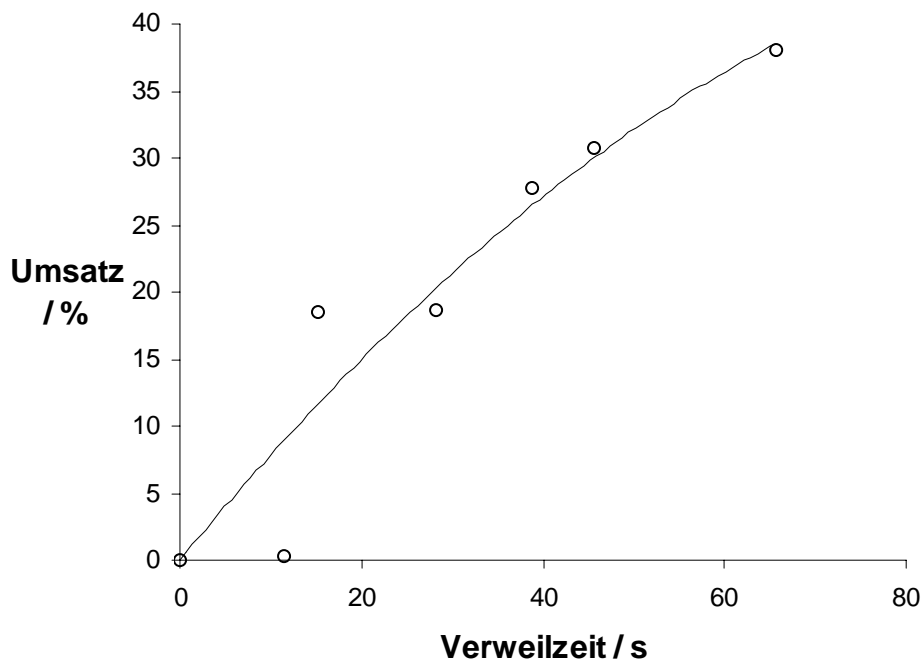


Abb. 5.25: Umsatz bei unterschiedlichen Verweilzeiten von 1,7 % (g g^{-1}) Ethylpropionat bei 370 °C und 40 MPa.

Ein ähnliches Bild bei 370 °C und ansonsten gleichen Bedingungen (40 MPa): Der Umsatz steigt mit zunehmender Verweilzeit an und erreicht Werte von 38 % bei 66 s. Die graphische Auftragung zeigt Abb. 5.25.

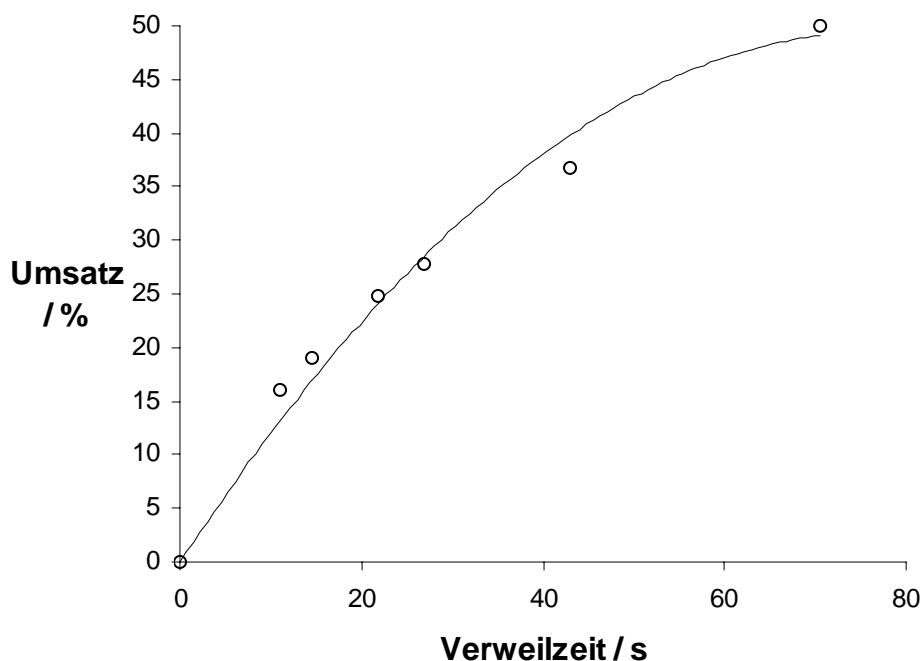


Abb. 5.26: Umsatz bei unterschiedlichen Verweilzeiten von 1,7 % (g g^{-1}) Ethylpropionat bei 410 °C und 40 MPa.

Die selbe Reaktion bei 410 °C und ansonsten gleichen Bedingungen ist in Abb. 5.26 dargestellt. Der Verlauf ist ähnlich den vorhergehenden, nur ist der Umsatz zu kürzeren Verweilzeiten hin erhöht. Der Umsatz erreicht 50 % bei 70 s.

Insgesamt zeigen die Versuche ähnliche Verläufe Umsatz gegen Verweilzeit. Die Erhöhung der Temperatur führt hier jedoch zu einem erhöhten Umsatz bei geringeren Verweilzeiten; die Werte bei längeren Verweilzeiten sind in etwa gleich.

5.5 Hydrierung in nah- und überkritischem Wasser

Bei der Untersuchung der Hydrierung von Cyclohexen werden aus apparativen Gründen nicht Cyclohexen und Wasserstoff sondern Cyclohexanol und Ameisensäure eingesetzt, da diese in wässriger Lösung vorgelegt werden können. In situ bilden sich daraus Wasserstoff und Cyclohexen. Zunächst wurden diese Reaktionen untersucht und danach die eigentliche Hydrierung.

In vorhergehenden Arbeiten, die sich mit Reaktionen in überkritischem Wasser befassten, wurde die Stabilität von Ameisensäure untersucht.^[43, 55] Ameisensäure reagiert in SCW je nach Bedingung zu CO und Wasser oder zu CO₂ und Wasserstoff.



Der Umsatz von 0,5 % (g g⁻¹) Ameisensäure in Abhängigkeit von der Temperatur bei 30 MPa ist in Abb. 5.27 dargestellt, die Verweilzeit liegt bei 2 min. Die Selektivitäten bezüglich CO₂ und Wasserstoff bzw. CO und Wasser zeigt Abb. 5.28.

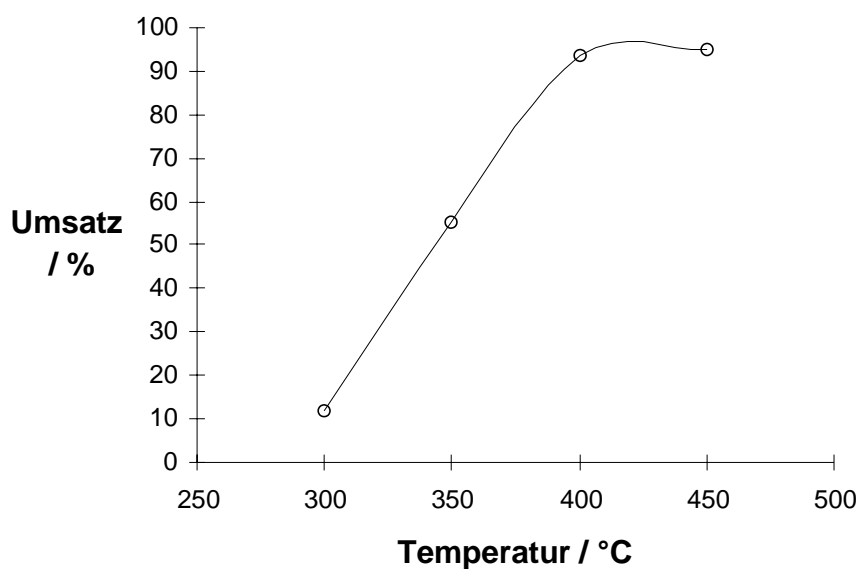


Abb. 5.27: Umsatz von 0,5 % (g g⁻¹) Ameisensäure bei 30 MPa und einer Verweilzeit von 2 min.^[43]

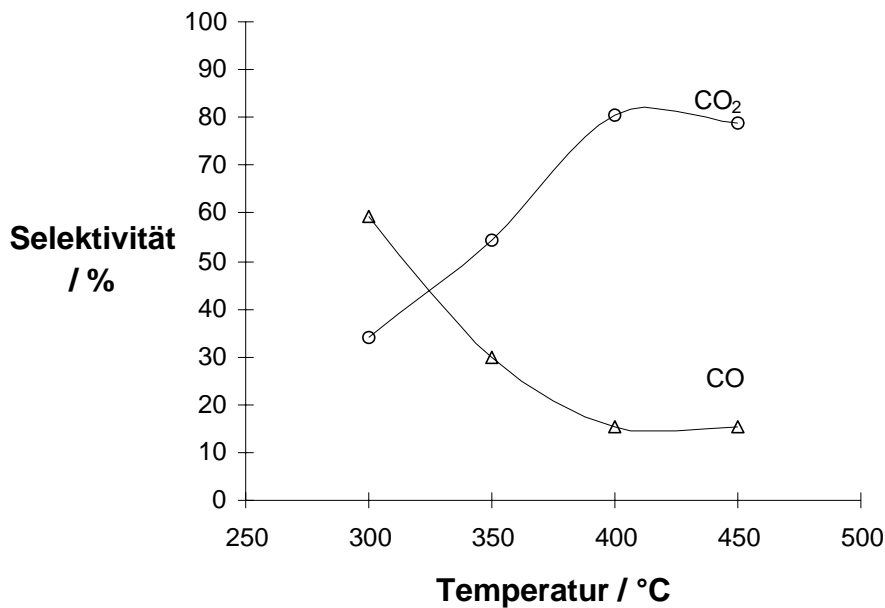


Abb. 5.28: Selektivität der Produkte CO und CO₂ bei der Reaktion von Ameisensäure.^[43]

Damit ist sichergestellt, dass sich Ameisensäure partiell zu CO₂ und Wasserstoff zersetzt. Mit einem Überschuss an Ameisensäure bezüglich des zu hydrierenden Agens kann dadurch eine ausreichende Menge an Wasserstoff zur Verfügung gestellt werden. Der erforderliche Überschuss lässt sich aus Abb. 5.28 abschätzen.

Die Reaktion von Cyclohexanol zu Cyclohexen wurde in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Verweilzeit untersucht.

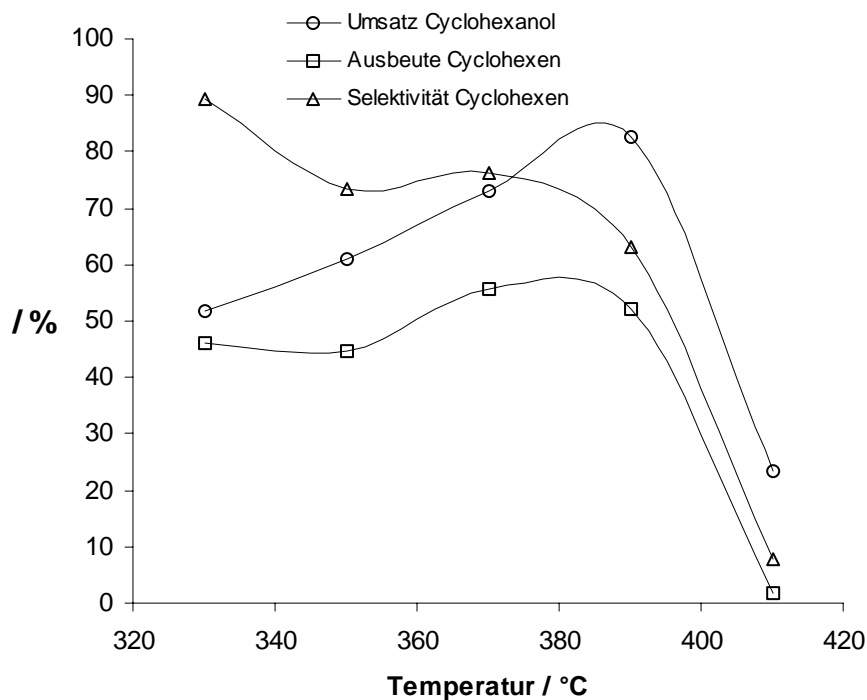


Abb. 5.29: Reaktion von 3 % (g g^{-1}) Cyclohexanol bei 25 MPa, 29 s mittlerer Verweilzeit und unterschiedlichen Temperaturen.

Die Temperaturabhängigkeit vom Umsatz einer wässrigen Cyclohexanol-Lösung in Wasser (3 % (g g^{-1})) bei 25 MPa und 29 s mittlerer Verweilzeit ist in Abb. 5.29 dargestellt. Der Umsatz steigt bis 390 °C mit steigender Temperatur an und fällt dann ab. Er erreicht unterhalb von 390 °C Werte zwischen 50 und 85 %. Ausbeute und Selektivität von Cyclohexen fallen oberhalb einer Temperatur von 380 °C stark ab.

Oberhalb von 380 °C entstehen vermehrt Wasserstoff und Kohlendioxid aus Ameisensäure, aber der Umsatz der Dehydratisierung von Cyclohexanol fällt oberhalb dieser Temperatur stark ab. Somit liegt bei 380 °C die Kompromisstemperatur für die Bildung von Wasserstoff und Cyclohexen.

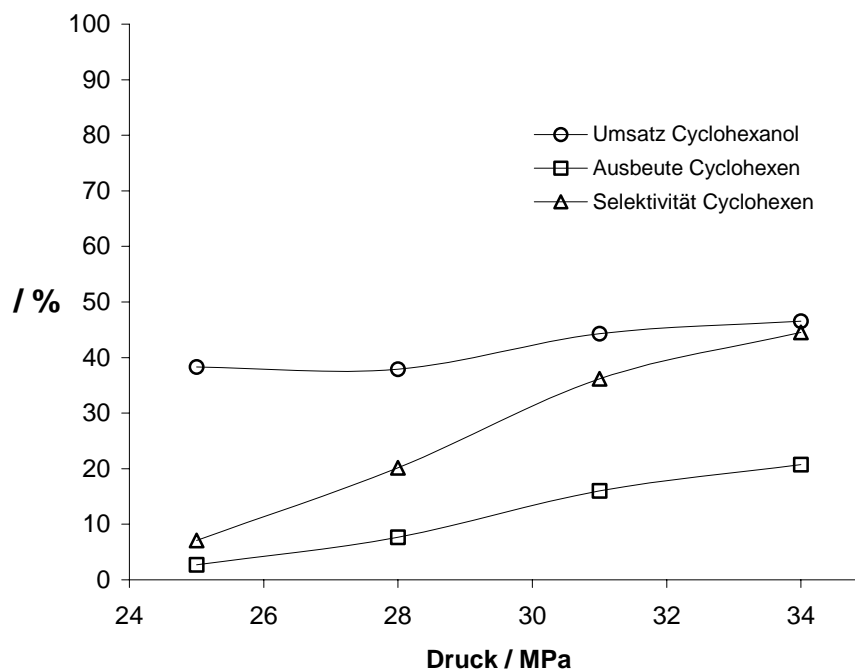


Abb. 5.30: Reaktion von 3 % (g g^{-1}) Cyclohexanol bei 380 °C, 33 s mittlerer Verweilzeit und unterschiedlichen Drücken.

Die Druckabhängigkeit der Reaktion bei 380 °C und 33 s mittlerer Verweilzeit zeigt Abb. 5.30. Der Umsatz steigt mit zunehmendem Druck leicht an und liegt um die 45 %. Ausbeute und Selektivität von Cyclohexen nehmen ebenfalls mit steigendem Druck zu. Umsatz von Cyclohexanol, Ausbeute und Selektivität von Cyclohexen bei 25 MPa und 370 °C zeigt Abb. 5.31. Der Umsatz liegt um die 30 %.

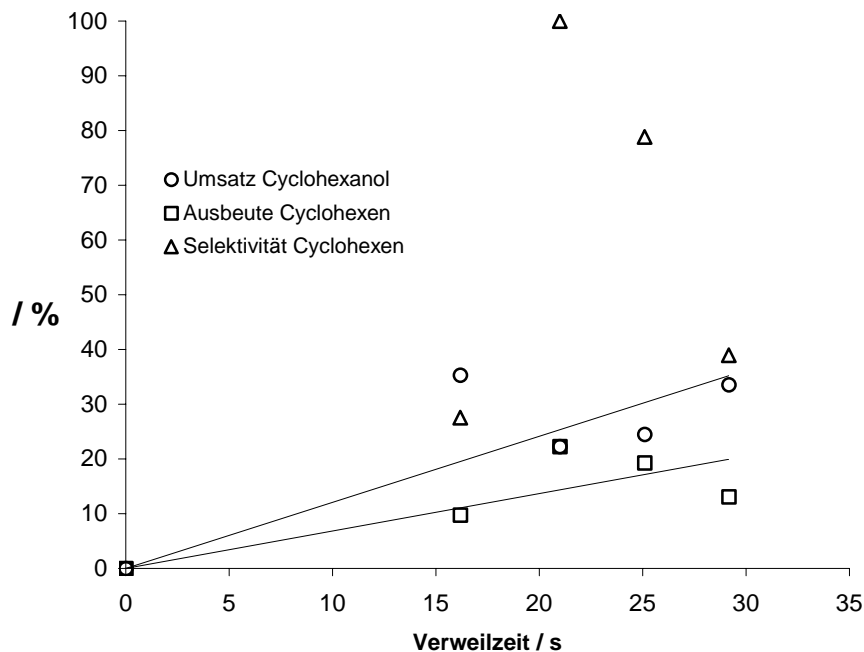


Abb. 5.31: Verweilzeitverhalten von 3 % (g g⁻¹) Cyclohexanol bei 370 °C und 25 MPa.

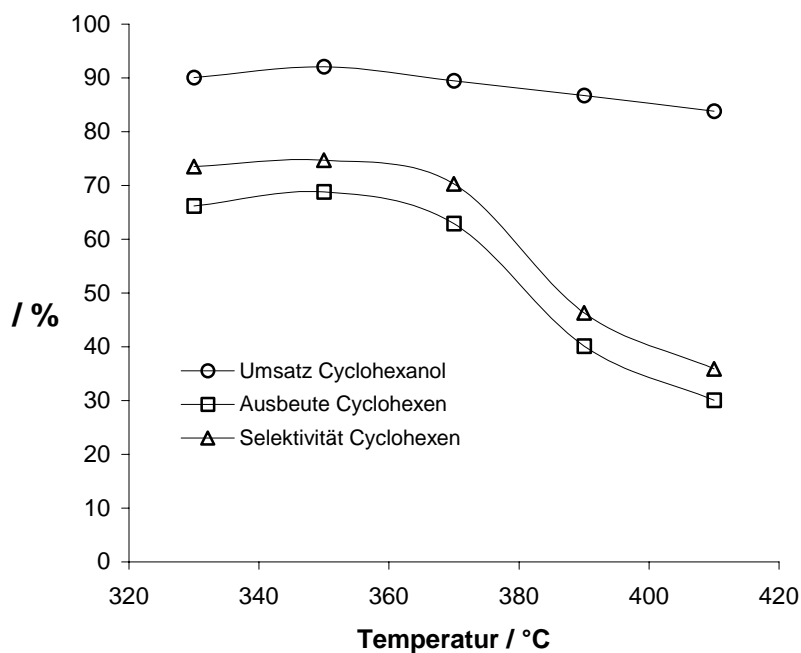


Abb. 5.32: 3 % (g g⁻¹) Cyclohexanol mit 2 % (g g⁻¹) Ameisensäure bei 25 MPa, 30 s Verweilzeit und unterschiedlichen Temperaturen.

Um sicher zu sein, dass sich nicht schon allein nach Zusatz von Ameisensäure Cyclohexan bildet wurde die Reaktion von 3 % (g g⁻¹) Cyclohexanol mit 2 % (g g⁻¹) Ameisensäure bei 25 MPa und verschiedenen Temperaturen bei 30 s mittlerer Verweilzeit untersucht. Das Resultat zeigt Abb. 5.32. Die Umsätze von Cyclohexanol liegen sehr hoch bei um die 90 %. Die Säure

begünstigt die Reaktion zu Cyclohexen. Ausbeute und Selektivität von Cyclohexen nehmen mit steigender Temperatur ab. Cyclohexan konnte nicht nachgewiesen werden.

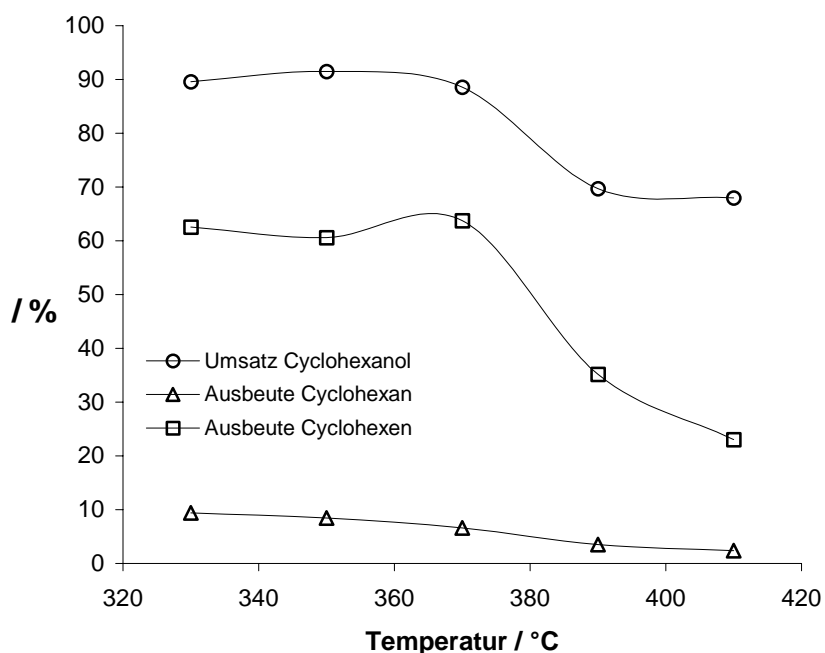


Abb. 5.33: Ergebnis der katalysierten Hydrierung bei unterschiedlichen Temperaturen, 25 MPa und 31 s Verweilzeit.

Im weiteren werden Versuche mit Katalysator durchgeführt. Es werden 800 mg der TiO₂-Pellets (E3-588-191-002, Firma Sachtlebenchemie), die mit Hexachloroplatinsäure imprägniert und danach reduziert wurden, eingesetzt. Als Reaktionslösung werden 3 % (g g⁻¹) Cyclohexanol und 2 % (g g⁻¹) Ameisensäure in Wasser vorgelegt. Das entspricht 45 % molarem Überschuss an Ameisensäure. Die Ergebnisse der Temperaturvariation bei 25 MPa und 31 s mittlerer Verweilzeit ist in Abb. 5.33 dargestellt. Der Umsatz von Cyclohexanol fällt mit steigender Temperatur von 90 % auf 68 % ab. Es lässt sich Cyclohexan nachweisen, das erwartete Produkt ist entstanden. Die Ausbeute an Cyclohexan fällt von 9 % bei 330 °C mit steigender Temperatur auf 2 % bei 410 °C ab. Die Ausbeute von Cyclohexen nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab.

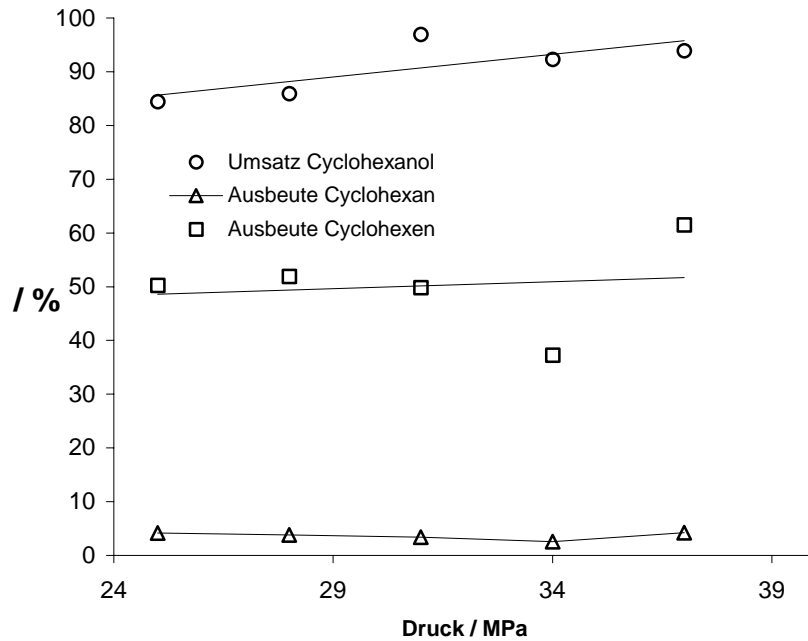


Abb. 5.34: Katalysierte Hydrierung bei unterschiedlichen Drücken, 380 °C und 31 s Verweilzeit.

Die Druckvariation zeigt ein ähnliches Bild wie die Temperaturvariation (Abb. 5.33). Bei 380 °C und 30 s Verweilzeit wurde der Druck von 25 bis 37 MPa variiert. Der Umsatz von Cyclohexanol steigt mit zunehmendem Druck leicht an. Die Ausbeute an Cyclohexen liegt bei 50 %, die an Cyclohexan bei 5 %, beide zeigen keine Druckabhängigkeit.

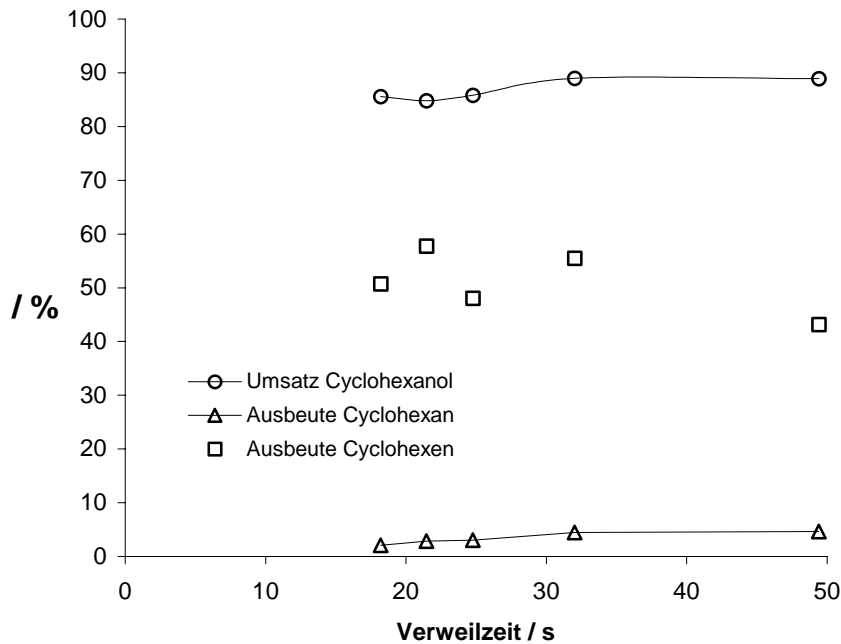


Abb. 5.35: Katalysierte Hydrierung bei 380 °C und 25 MPa und unterschiedlichen Verweilzeiten.

Das Verweilzeitverhalten der Hydrierung bei 380 °C und 25 MPa zeigt Abb. 5.35. Der Umsatz von Cyclohexanol steigt mit zunehmender Verweilzeit leicht an und liegt um die 90 %. Die Ausbeute an Cyclohexan verläuft ähnlich und steigt von 2 % bei 18 auf 5 % bei 50 s Verweilzeit. Die Ausbeute an Cyclohexen liegt bei etwa 50 %.

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Versuche zur Korrosion

Die Versuche zur Korrosion wurden unter zwei Gesichtspunkten durchgeführt: Zum einen wird anhand der Massenänderungsgeschwindigkeit und der mechanischen Stabilität entschieden, welche Materialien überhaupt für den Einsatz in nah- und überkritischem Wasser geeignet sind. Die Frage welches Material für den Reaktor oder eventuelle Einbauten gebraucht werden kann ist immer noch von großem Interesse, da es noch keine Lösung für alle Anwendungen gibt.^[56] Die Nickelbasislegierung Inconel 625, die für die Versuchsanlagen verwendet wurde, zeigt im sauren Medium unterhalb des kritischen Punkts starke Abträge. Reines α -Al₂O₃ ist in SCW bei Anwesenheit von Basen unbeständig.

Im besonderen wird aber nach potentiellen Trägermaterialien gesucht, die sich auch durch eine hohe Oberfläche auszeichnen sollen.

Für Änderungsgeschwindigkeiten unter 0,2 mg cm⁻² d⁻¹ werden die Materialien als vollkommen beständig, zwischen 0,2 und 2,4 mg cm⁻² d⁻¹ als praktisch beständig und über 2,4 mg cm⁻² d⁻¹ als wenig beständig angesehen. Diese Einteilung geht auf eine Arbeit zur Beurteilung der Korrosion von Aluminiumoxidkeramiken zurück.^[57]

Als vollständig stabil werden Materialien mit Massenänderungsgeschwindigkeiten bis zu 0,2 mg cm⁻² d⁻¹, als praktisch beständig solche mit Änderungsgeschwindigkeiten bis 2,4 mg cm⁻² d⁻¹ angesehen. Von den untersuchten Keramiken erfüllen Folgende die Stabilitätskriterien: **Alsint porös** von Haldenwanger, **Al 25** von Friatec, die beiden **Aluminiumtitanat**-Keramiken der Firma Ceramtec, die **Al₂O₃**- und **TiO₂**-Keramik von **Inocermic**, der **TiCatC** und die **TiO₂-Pellet E3-588-191-002** der Firma **Sachtleben Chemie**.

Dem Anspruch einer großen spezifischen Oberfläche kommen nur zwei dieser Keramiken nach: **TiCatC** und die **TiO₂-Pellets E3-588-191-002** von **Sachtleben Chemie** besitzen Oberflächen von etwa 50 m²/g.

Bisher gab es keine Trägermaterialien für den Einsatz in nah- und überkritischem Wasser, die ausreichend stabil sind und nennenswerte Oberflächen besitzen. In der Literatur beschriebene Katalysatoren sind meist unbeständig und haben sehr kleine Oberflächen, wie in dem Fall des Trägers der Firma Südchemie, der von *Krajnc* verwendet wurde.^[58]

Die TiO₂-Keramiken wurden in Hexachloroplatinsäure getränkt, getrocknet und anschließend reduziert. Auf den TiCatC wurde 1,64 mg g⁻¹, auf die TiO₂-Pellets E3-588-191-002 4,55 mg g⁻¹ Platin aufgebracht. Danach wurde die Stabilität in nah- und überkritischem Wasser getestet. Die Oberfläche und der Verlust an Platin wurde ermittelt. Die Materialien weisen hohe Verluste an Platin auf, das Metall ist nur schwach an der Oberfläche gebunden (Tab. 5.8).

Eine Charge der imprägnierten **TiO₂-Pellets E3-588-191-002** wurde schließlich ausgewählt, um die Hydrierungsversuche durchzuführen.

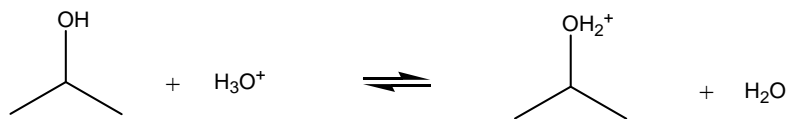
6.2 Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser

Bei den ausgewählten Reaktionen lassen sich folgende generelle Tendenzen feststellen:

- In einigen Fällen steigen die Umsätze mit zunehmender Temperatur an und fallen zum überkritischen Bereich hin ab, so beobachtet bei 1,4-Butandiol, Essigsäureethylester, *iso*-Propanol und Cyclohexanol.
- Bei 1,4-Butandiol und Essigsäureethylester steigen die Umsätze mit zunehmender Temperatur an, fallen zum überkritischen Bereich hin ab und steigen dann mit zunehmender Temperatur wieder an.
- Mit steigendem Druck nehmen die Umsätze zu, nur bei n-Butanol zeigt der Umsatz keine Druckabhängigkeit.
- Die Zugabe von Natriumsulfat verschlechtert die Umsätze oder hat keinen Effekt.
- Die Zugabe von Magnesium- oder Zinksulfat verbessert die Umsätze der Reaktionen oder hat keinen Effekt.

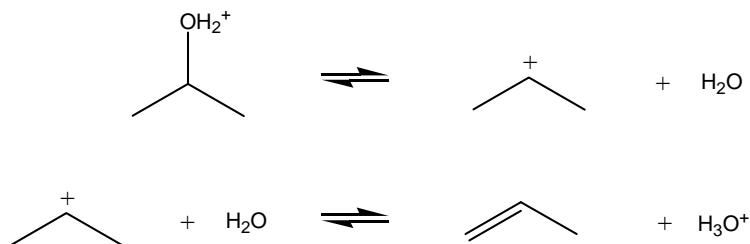
6.2.1 Reaktionen von einfachen Alkoholen

Die untersuchten einfachen Alkohole reagieren unter Wasserabspaltung zu den entsprechenden Alkenen. Der erste Schritt der Reaktion ist die Protonierung der OH-Gruppe. Stellvertretend ist dies hier an 2-Propanol dargestellt:

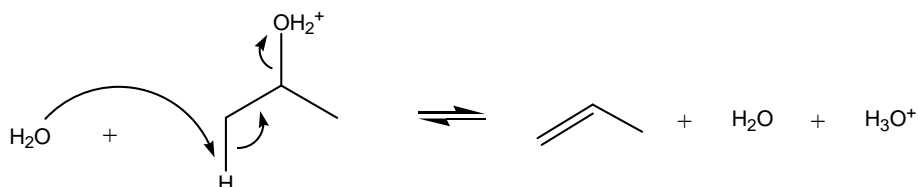


Danach erfolgt im einfachsten Fall eine E1 oder E2 Eliminierung; die Reaktionen der verzweigten Alkohole *iso*- und *tert*-Butanol sind komplexer.^[37]

E1 Eliminierung:



E2 Eliminierung:



Die Reaktionen von *iso*-Propanol, Cyclohexanol, *n*-, *iso*- und *tert*-Butanol zeigen unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten. Die Umsätze von *iso*-Propanol und Cyclohexanol steigen mit zunehmender Temperatur an und fallen zum überkritischen Bereich hin ab. *N*-, *iso*- und *tert*-Butanol zeigen kein oder nur ein geringes Ansteigen des Umsatzes mit zunehmender Temperatur.

Der Verlauf Umsatz gegen Temperatur von *iso*-Propanol und Cyclohexanol kann mit dem Abfallen der Dielektrizitätszahl und des K_w -Werts zum überkritischen Bereich hin erklärt werden. Den Umsatz von *iso*-Propanol bei unterschiedlichen Temperaturen und den Verlauf des K_w -Werts in diesem Temperaturbereich zeigt Abb. 6.1, der von Cyclohexanol Abb. 6.2. Hieraus ist ersichtlich, dass der Abfall des Umsatzes mit dem Absinken des K_w -Werts zum überkritischen Bereich hin einhergeht. Zu höheren Temperaturen hin wird erwartet, dass der Umsatz wieder ansteigt.

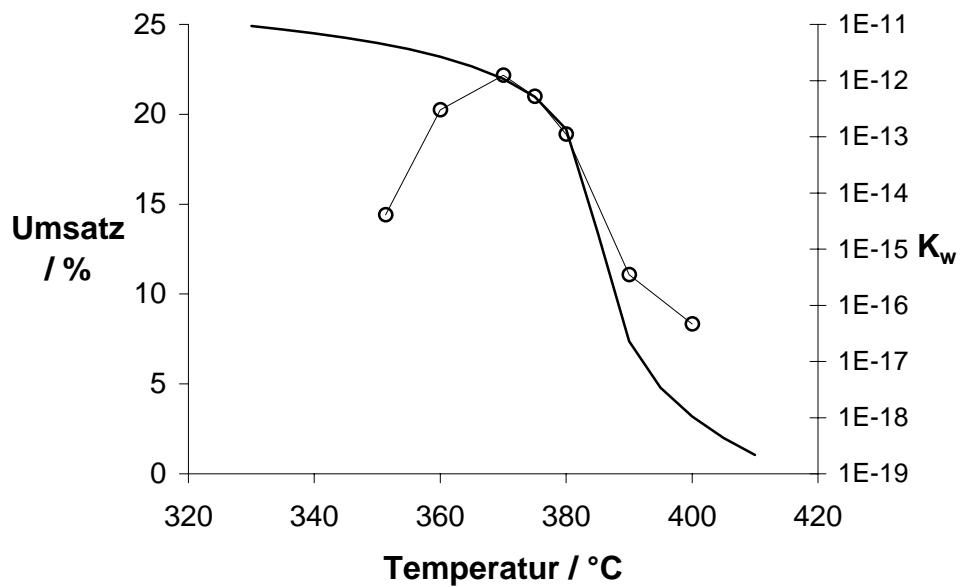


Abb. 6.1: Umsatz von *iso*-Propanol in Abhängigkeit von der Temperatur bei 25 MPa und 20 s Verweilzeit. Zum Vergleich der K_w -Wert in diesem Temperaturbereich.

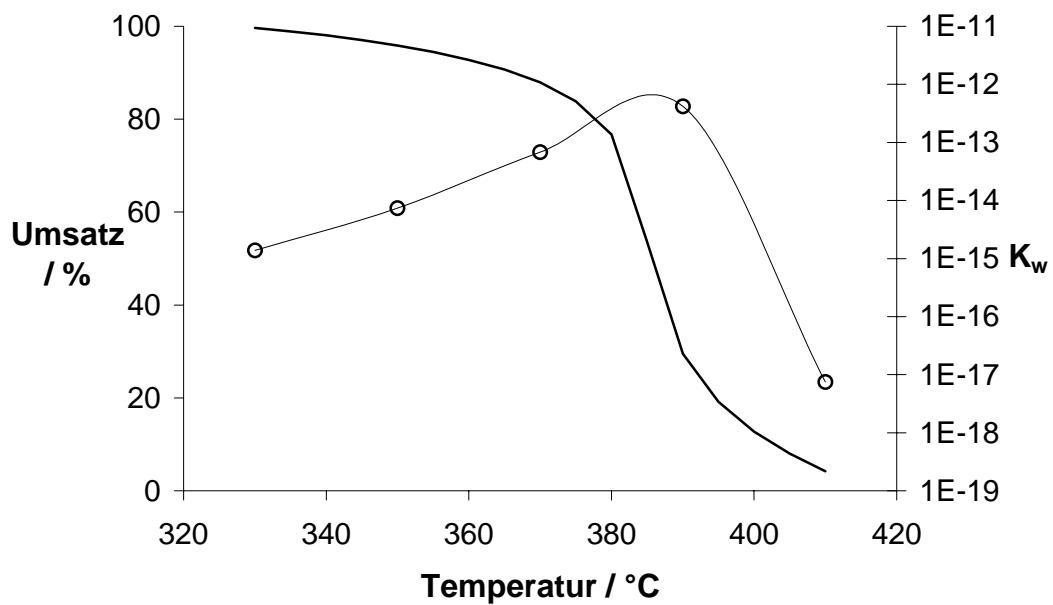


Abb. 6.2: Umsatz von Cyclohexanol in Abhängigkeit von der Temperatur bei 25 MPa und 29 s Verweilzeit. Zum Vergleich der K_w -Wert in diesem Temperaturbereich.

Die Druckabhängigkeit wurde nur für *iso*-Propanol, *n*-Butanol und Cyclohexanol ermittelt. *N*-Butanol und Cyclohexanol zeigen keine, *iso*-Propanol eine geringe Druckabhängigkeit. Das

Ansteigen des Umsatzes mit zunehmendem Druck kann mit dem Anstieg des K_w -Werts und der Dielektrizitätszahl zu höheren Drücken hin erklärt werden. Die Umsätze bei unterschiedlichen Drücken von *iso*-Propanol bei 380 °C und 30 s Verweilzeit zeigt Abb. 6.3. Zusätzlich wurde der Verlauf des K_w -Werts dargestellt.

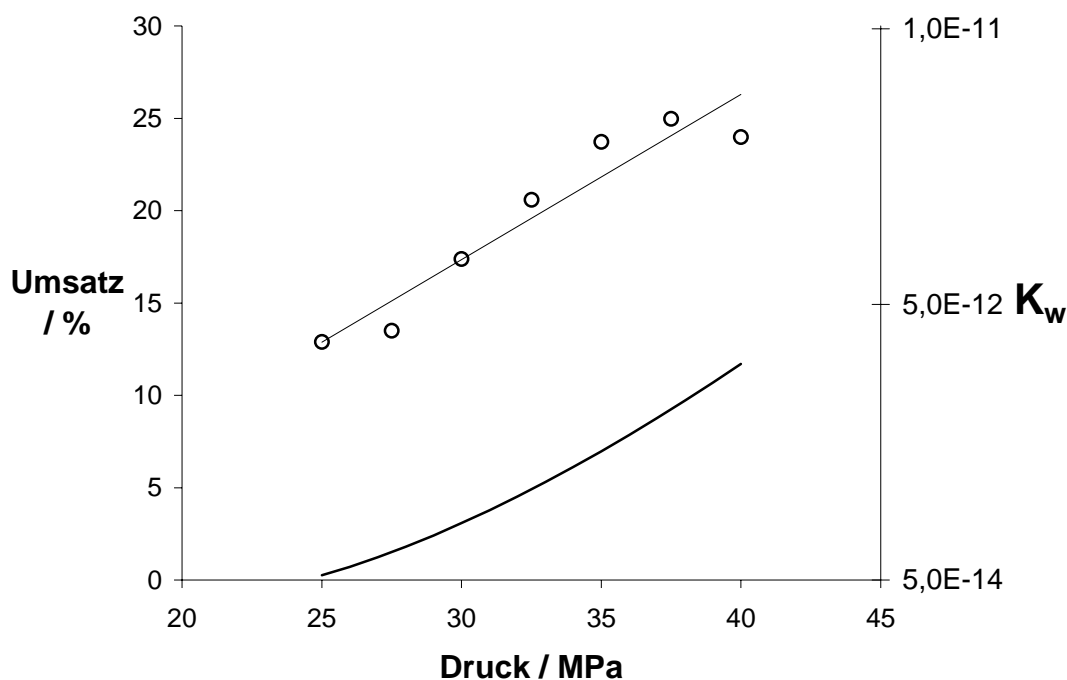
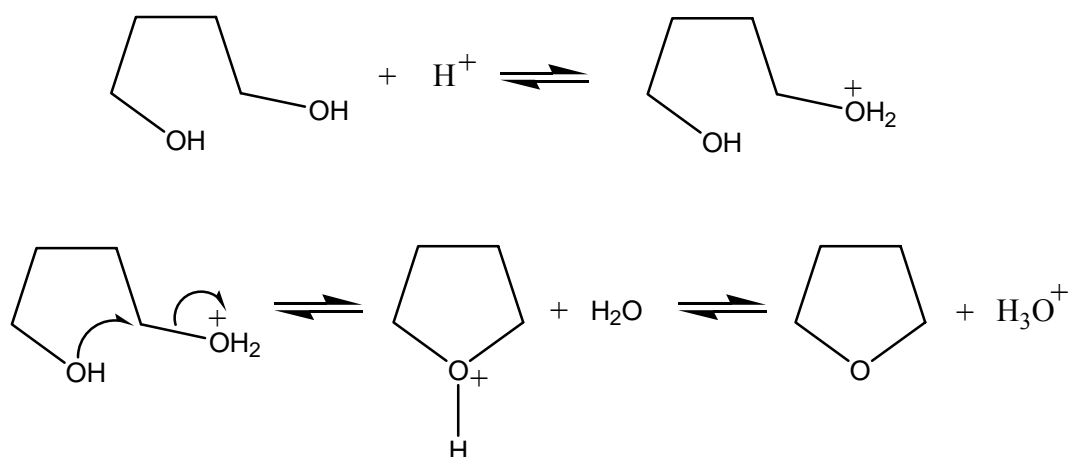


Abb. 6.3: Druckabhängigkeit des Umsatzes von *iso*-Propanol bei 380 °C und 30 s Verweilzeit. Zum Vergleich der K_w -Wert in diesem Druckbereich.

6.2.2 Reaktion von 1,4-Butandiol

1,4-Butandiol reagiert nach einem ionischen Mechanismus. Zunächst wird eine der OH-Gruppen protoniert, danach erfolgt konzertiert Wasserabspaltung und Ringbildung. Im letzten Schritt wird das Zwischenprodukt deprotoniert.^[59, 60]



Das Vorliegen eines ionischen Mechanismus erklärt das Abfallen des Umsatzes zu überkritischen Temperaturen hin. Dielektrizitätszahl und K_w -Wert fallen zum überkritischen Bereich hin ab, dadurch wird die Reaktion gehemmt. Zu höheren Temperaturen hin nimmt der Umsatz wieder zu. Der Umsatz von 1,4-Butandiol bei unterschiedlichen Temperaturen und der K_w -Wert in diesem Temperaturbereich ist in Abb. 6.4 dargestellt.

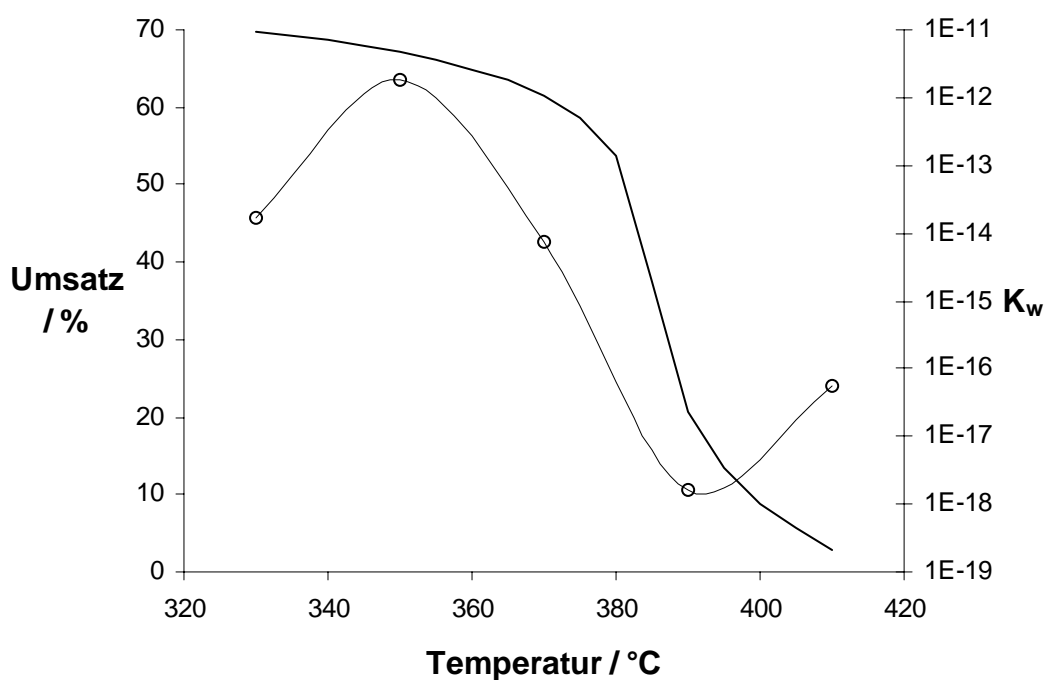


Abb. 6.4: Umsatz von 1,4-Butandiol in Abhängigkeit von der Temperatur bei 25 MPa und 20 s Verweilzeit. Zum Vergleich der K_w -Wert in diesem Temperaturbereich.

Ein ähnlicher Verlauf ist von Richter gemessen worden, allerdings in einem Strömungsrohrreaktor (Abb. 6.5).^[38]

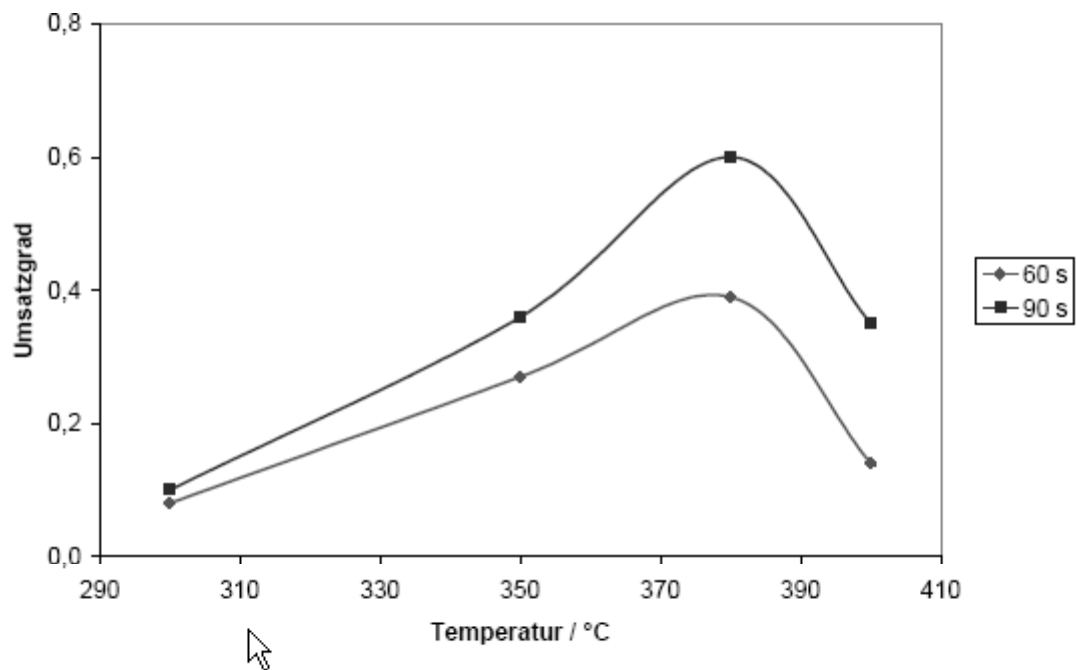


Abb. 6.5: Vorhergehende Untersuchungen von Richter an 1,4-Butandiol bei 25 MPa.^[38]

Mit steigendem Druck nimmt der Umsatz von 1,4-Butandiol zu. Mit zunehmendem Druck steigen K_w -Wert und Dielektrizitätszahl, so dass ein ionischer Mechanismus zunehmend begünstigt wird. Die Druckabhängigkeit des Umsatzes von 5 % (g g⁻¹) 1,4-Butandiol bei 380 °C und 30 s Verweilzeit zeigt Abb. 6.6. Zusätzlich wurde der Verlauf des K_w -Werts dargestellt.

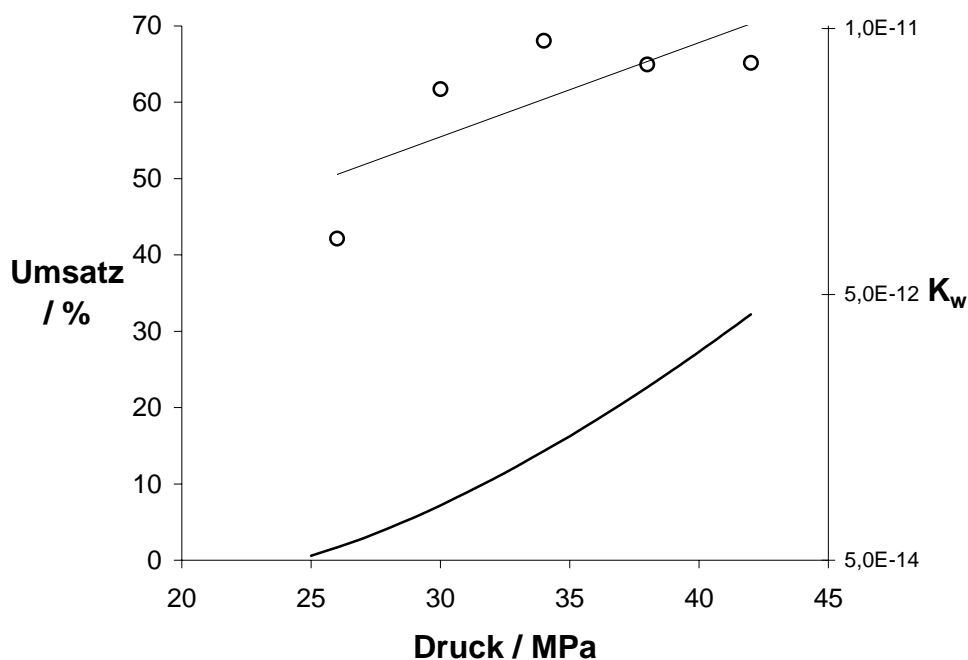


Abb. 6.6: Umsatz von 5 % (g g^{-1}) 1,4-Butandiol bei 380 °C, unterschiedlichen Drücken und 30 s Verweilzeit. Zum Vergleich der K_w -Wert in diesem Druckbereich.

6.2.3 Esterverseifung

In den Ergebnissen mit ausgewählten Reaktionen lassen sich bestimmte Tendenzen erkennen: Der Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur steigt zunächst an und fällt zum überkritischen Bereich hin ab. So auch bei Essigsäureethylester (Abb. 5.16).

Der Abfall des Umsatzes bei Erreichen des überkritischen Bereichs ist schon aus vorhergehenden Arbeiten bekannt.^[43] Krammer untersuchte ebenfalls die Reaktion von Essigsäureethylester bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken, allerdings in einer Strömungsrohranlage mit einer Verweilzeit von 2 Minuten (Abb. 6.7). Der Umsatz steigt bis zur kritischen Temperatur an, fällt dann ab und steigt zu höheren Temperaturen hin wieder an.

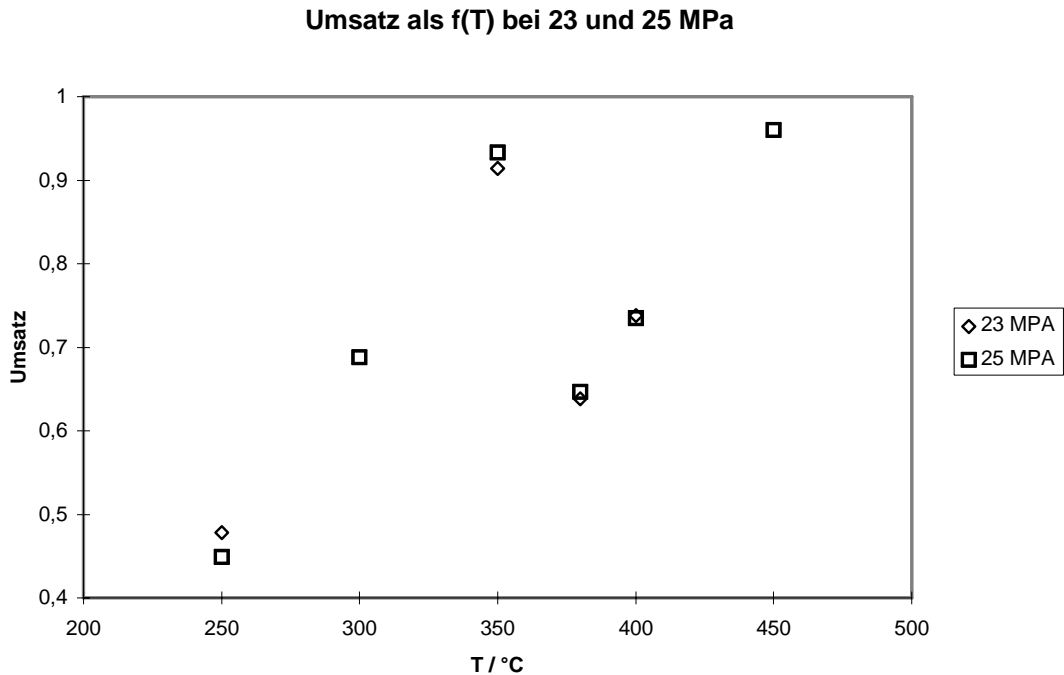


Abb. 6.7: Vorhergehende Untersuchungen von P. Krammer an Essigsäureethylester.

Eine Erklärung für diesen Verlauf ist nach Krammer^[43] ein Wechsel des Reaktionsmechanismus. In der Arbeit von Krammer wurde die Aktivierungsenergie für die Hydrolyse von Essigsäureethylester bei unterschiedlichen Drücken ermittelt. Es ergab sich, dass die Aktivierungsenergien für den überkritischen Bereich stark erhöht waren, so dass jeweils Werte für den unter- und den überkritischen Bereich ermittelt wurden. Eine Änderung der Aktivierungsenergie mit der Temperatur ist ein Indiz für zwei parallel ablaufende Reaktionsmechanismen.^[61] Ein Mechanismus, der bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt abläuft, wird zu höheren Temperaturen hin von dem Mechanismus verdrängt, der eine höhere Aktivierungsenergie aufweist.

Am plausibelsten sei, dass die parallel vorliegende Reaktion die unkatalysierte Esterspaltung ist.^[62] Eine ausführliche Begründung dieser These findet sich in der Arbeit von P. Krammer.^[43]

Da die Aktivierungsenergie abhängig vom Reaktionsmedium ist, kann das Ansteigen auch hiermit erklärt werden. Steigt die Aktivierungsenergie infolge der Änderung des Reaktionsmediums, so wäre die Annahme, es läge ein anderer Mechanismus vor, hinfällig.

Der Abfall des Umsatzes zum überkritischen Bereich hin lässt sich auch hier mit dem Abfallen des K_w -Werts erklären. Zu höheren Temperaturen hin steigt der Umsatz wieder an. Der

Umsatz von 1,4-Butandiol bei unterschiedlichen Temperaturen und der K_w -Wert in diesem Temperaturbereich ist in Abb. 6.8 dargestellt.

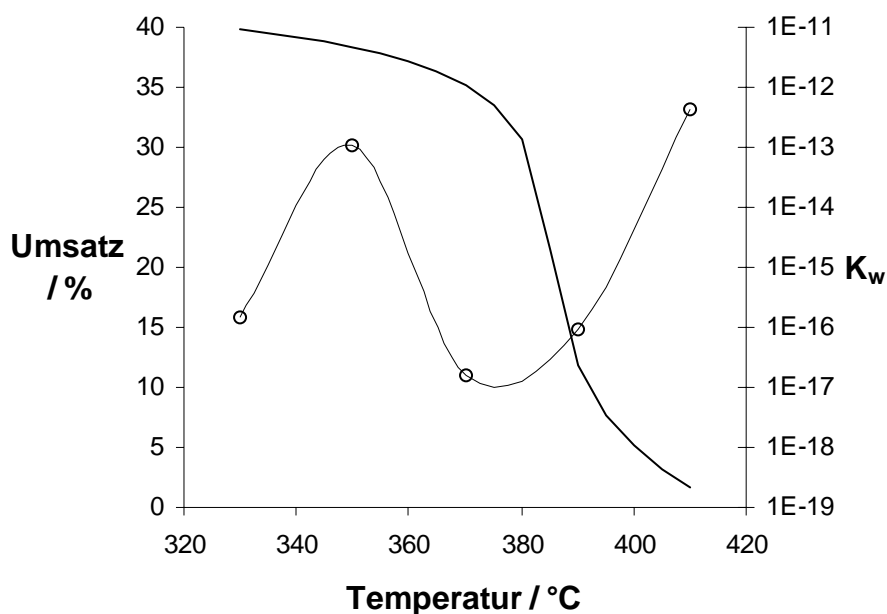


Abb. 6.8: Umsatz von Essigsäureethylester in Abhängigkeit von der Temperatur bei 25 MPa und 20 s Verweilzeit. Zum Vergleich der K_w -Wert in diesem Temperaturbereich.

Der Umsatz von Essigsäureethylester nimmt mit steigendem Druck zu. Mit zunehmendem Druck steigt der K_w -Wert, so dass ein ionischer Mechanismus zunehmend begünstigt wird. Der Verlauf des Umsatzes bei unterschiedlichen Drücken zeigt Abb. 6.9. Zum Vergleich wurde der K_w -Wert in diesem Druckbereich dargestellt.

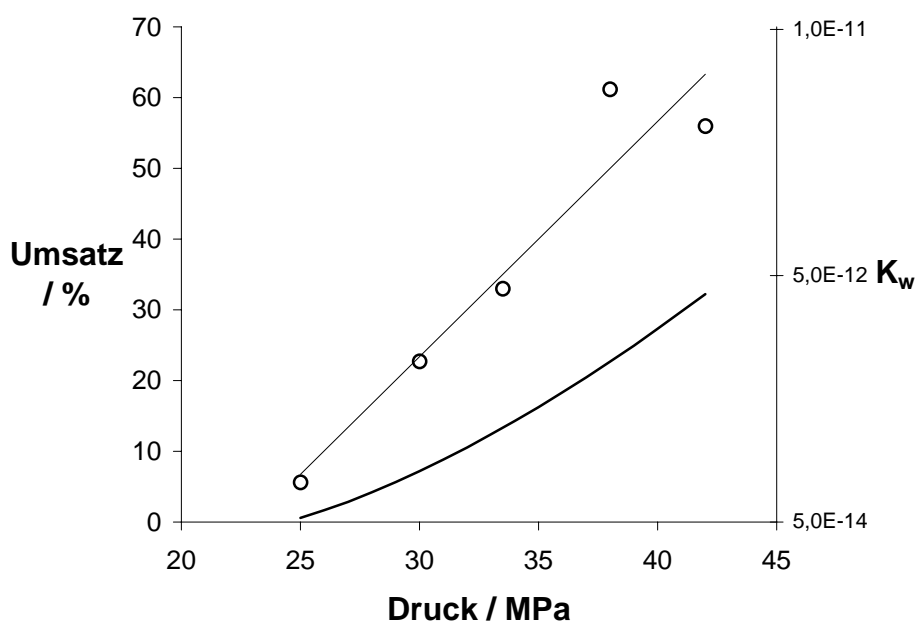


Abb. 6.9: Umsatz von Essigsäureethylester (5 % [g g⁻¹]) als Funktion des Druckes bei 380 °C und 20 s Verweilzeit.

6.2.4 Einfluss von Salzen auf die Reaktionen

Der Zusatz von Salzen hat einen deutlichen Einfluss auf die in den Reaktionen erzielten Umsätze. Die Zugabe von Natriumsalz führt zu durchweg kleineren Umsätzen, bestenfalls zu den gleichen Werten wie bei den Reaktionen ohne Salzzugabe. Zweiwertige Ionen wie Magnesium und Zink führen durchweg zu besseren Resultaten, schlimmstenfalls zu den gleichen Werten. Die Verläufe der Umsätze sind jedoch ähnlich. Diese Beobachtung lässt sich nicht eindeutig messbaren physikalischen Eigenschaften zuordnen. Zur Charakterisierung müsste die Reaktion *in situ* untersucht werden, etwa mit IR-Spektroskopie. In der Literatur werden verschiedene Salzeffekte diskutiert:

Als *primären Salzeffekt* bezeichnet man den Einfluss der Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Reaktionen gleichnamig geladener Teilchen werden begünstigt, Reaktionen entgegengesetzt geladener Teilchen werden gehemmt. Der Anstieg der Ionenstärke führt zu stärker ausgeprägten Ionenwolken um die Teilchen, sodass gleichnamig geladene Ionen häufiger aufeinander treffen. Entsprechend treffen entgegengesetzt geladene Teilchen weniger oft aufeinander, da sie stärker abgeschirmt sind und sich weniger anziehen.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke lässt sich bei einer Reaktion $A + B \rightarrow C$ für stark verdünnte Lösungen wie folgt quantifizieren.^[63, 64]

$$\ln k = \ln k_0 + A \cdot z_A \cdot z_B \cdot \sqrt{I}$$

k = Geschwindigkeitskonstante

k_0 = Geschwindigkeitskonstante ohne Salzzugabe

z_A, z_B = Ladungszahlen der entsprechenden Ionen

A = Konstante aus Debye-Hückel-Theorie

$$A = \left(\frac{e^2}{4\epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{2/3} \left(\frac{2N_A}{\pi^2} \right)^{1/2}$$

I = Ionenstärke

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

c_i = Konzentration des Teilchens i

Dabei ist k nur von der Ladung und Konzentration der Ionen, nicht aber von der Art abhängig, solange das Debye-Hückelsche Grenzgesetz gilt. Da bei den untersuchten Reaktionen geladene Teilchen mit ungeladenen reagieren, dürfte der primäre Salzeffekt keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Jedoch gilt die Beziehung nur für verdünnte Lösungen, bei konzentrierteren Lösungen verändert sich auch die Aktivität von neutralen Molekülen.

Der Dissoziationsgrad von schwachen Säuren und Basen ändert sich dann mit der Ionenstärke, man spricht auch vom *sekundären Salzeffekt*. Mit steigender Ionenstärke I erhöhen sich die Konzentrationen von Säureanion und H_3O^+ . Ebenso steigt der Wert der Dielektrizitätszahl.^[47, 65]

Die stärkere Dissoziation der schwachen Säure hat aber nur geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit des postulierten Mechanismus der Esterspaltungen. Zwar wird die Reaktion durch entstehende Säure autokatalysiert, aber der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist ein anderer. Der sekundäre Salzeffekt wirkt sich geringfügig auf die Gleichgewichtskonstante K_A aus (siehe unten), die als Wurzel in die Reaktionsgeschwindigkeit eingeht.

Eine Erhöhung der Dielektrizitätszahl bedingt durch eine höhere Ionenstärke begünstigt Reaktionen mit ionischen Übergangszuständen. Hier sei im weiteren auf die Literatur verwie-

sen.^[66, 67] Da sich aber unabhängig von der Ionenart die Dielektrizitätszahl erhöht, kann der beobachtete Effekt hiermit nicht erklärt werden.

Insgesamt ist es so, dass die Zugabe von Salz eine Vielzahl von Eigenschaften des Reaktionsmediums verändert, wie:

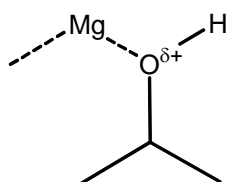
- Die Dielektrizitätszahl erhöht sich
- Die Acidität von schwachen Säuren ändert sich (sekundärer Salzeffekt)
- In der Umgebung eines Ions ist die Struktur des Wassers durchbrochen
- Die Aktivitäten von unpolaren Molekülen ist verändert.

Aufgrund der Anzahl der Effekte, die die Zugabe von Salz mit sich bringt, ist es nicht möglich, die in dieser Arbeit beobachteten Trends eindeutig zu erklären.

Beobachtet wurde bei der Esterspaltung, dass die Zugabe von Natriumsulfat nichts an den durchschnittlichen Umsätzen ändert. Bei den gesamten Reaktionen ändert Natriumsalz wenig an den Umsätzen oder verringert sie stark. Zink- oder Magnesiumsalze führen dagegen häufig zu höheren Umsätzen.

Vorhergehende Untersuchungen zum Einfluss von Natriumsalz auf die Reaktion von 1,4-Butandiol von Richter, der einen positiven Einfluss des Salzes gemessen hatte, konnten nicht bestätigt werden.^[38]

Demnach muss der beobachtete Effekt auch von der Art des Salzes abhängig sein. Möglich wäre ein koordinativer Einfluss der zweiwertigen Metallionen, der die Sauerstoffbindung aktiviert.



Bedingt durch die Koordination von Magnesium oder Zink an Sauerstoff wäre die Elektronendichte am Sauerstoff erniedrigt. Die Spaltung der C-O-Bindung wäre dadurch begünstigt.

In einer Arbeit von *Bunton* wurde ein ähnliches Phänomen beobachtet. Die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid wird durch Zugabe von Magnesiumsulfat beschleunigt, Natriumsulfat hemmt die Reaktion.^[68]

Deutlich sieht man dieses Phänomen am Beispiel der Temperaturvariation von 1,4 Butandiol bei 25 MPa (Abb. 5.13).

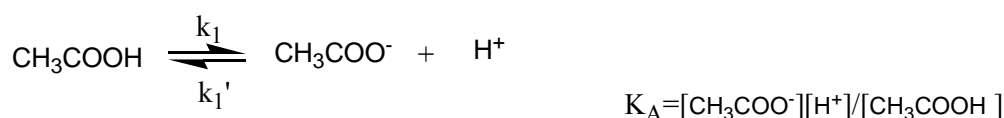
6.3 Kinetik der Esterverseifung

Die Reaktionen mit Essigsäureethylester und Propionsäureethylester wurden bezüglich des Einflusses der Verweilzeit untersucht. Es wird angenommen, dass der Ester nach dem A_{Ac}2-Mechanismus reagiert. Hier nun der Mechanismus am Beispiel des Essigsäureethylesters. Hierbei gelten folgende Annahmen:

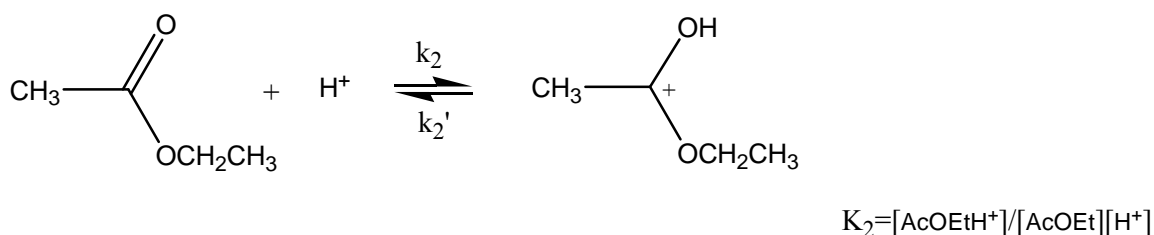
$$[\text{AcOH}] = [\text{Etac}]_0 - [\text{Etac}]$$

$$[\text{AcO}^-] = [\text{H}^+]$$

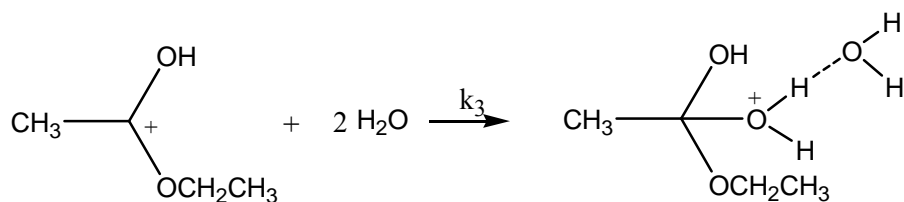
Die Reaktion wird durch entstehende Essigsäure autokatalysiert.^[69]



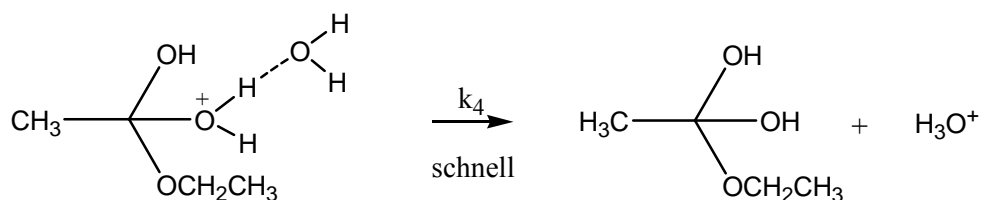
Im nächsten Schritt wird der Essigsäureethylester protoniert.

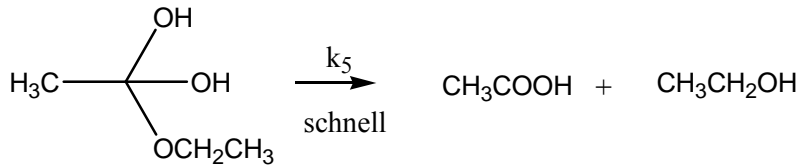


Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Anlagerung von zwei Wassermolekülen.



Das hier entstandene Molekül reagiert in zwei Schritten zu Essigsäure und Ethanol ab.





Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich wie folgt:

$$\frac{-d[\text{Etac}]}{dt} = k_3[\text{EtacH}^+][\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$\text{mit } K_2 = \frac{[\text{EtacH}^+]}{[\text{Etac}][\text{H}^+]} \text{ ergibt sich}$$

$$\frac{-d[\text{Etac}]}{dt} = k_3 K_2 [\text{Etac}][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$\text{mit } K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} \text{ ergibt sich}$$

$$\frac{-d[\text{Etac}]}{dt} = k_3 K_2 [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{Etac}] \sqrt{K_A} \sqrt{[\text{Etac}]_0 - [\text{Etac}]}$$

$$\text{mit } a = k_3 K_2 [\text{H}_2\text{O}]^2 \sqrt{K_A} \text{ und } c_0 = [\text{Etac}]_0 \text{ ergibt sich}$$

$$\frac{-d[\text{Etac}]}{dt} = a [\text{Etac}] \sqrt{c_0 - [\text{Etac}]}$$

Der Treibstrahlreaktor hat das Verweilzeitverhalten eines idealen Rührkessels:

Mit $\frac{c_0}{\tau} - \frac{c_e}{\tau} + r = 0$ ergibt sich:

$$0 = (c_0 - c) + (a \cdot c \sqrt{c_0 - c}) \cdot \tau \text{ oder}$$

$$c = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4a^2 c_0 \tau^2}}{2a^2 \tau^2}$$

Mit Hilfe der Mathematik-Software Mathematica[®] wurden die entsprechenden Parameteranpassungen vorgenommen. Dargestellt werden jeweils gemessene Konzentrationen in Abhängigkeit von der Verweilzeit sowie der Mathematica[®]-Plot mit dem jeweils berechneten Parameter a .

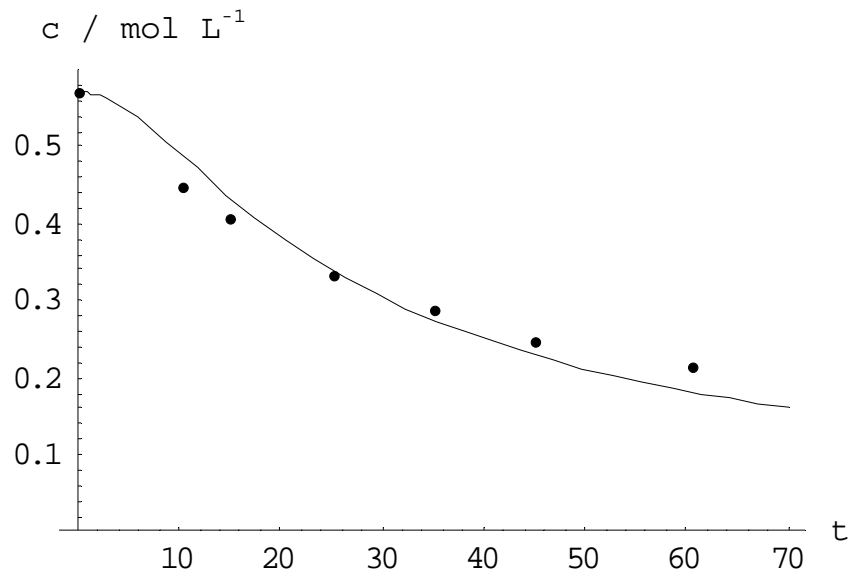


Abb. 6.10: Konzentration gegen Verweilzeit von Essigsäureethylester bei 365 °C und 25 MPa.

Abb. 6.10 zeigt den Konzentrationsverlauf von Essigsäureethylester in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 365 °C und 25 MPa sowie die Funktion für c , die sich aus obiger Herleitung ergibt mit $a = 0,05664$. Dieser Wert liegt zwischen den Werten 0,05882 bei 350 °C und 0,03494 bei 380 °C und 25 MPa, die von Krammer für die gleiche Reaktion in einer Strömungsrohranlage ermittelt wurden.

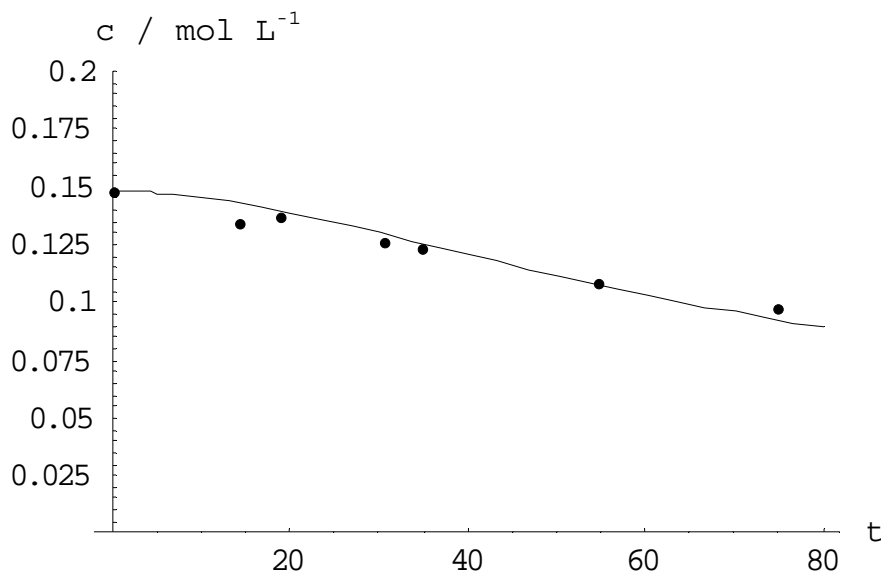


Abb. 6.11: Konzentration gegen Verweilzeit von Propionsäureethylester bei 350 °C und 40 MPa.

Den Konzentrationsverlauf von Propionsäureethylester in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 350 °C und 40 MPa sowie die Funktion für c mit $a=0,03422$ zeigt Abb. 6.11.

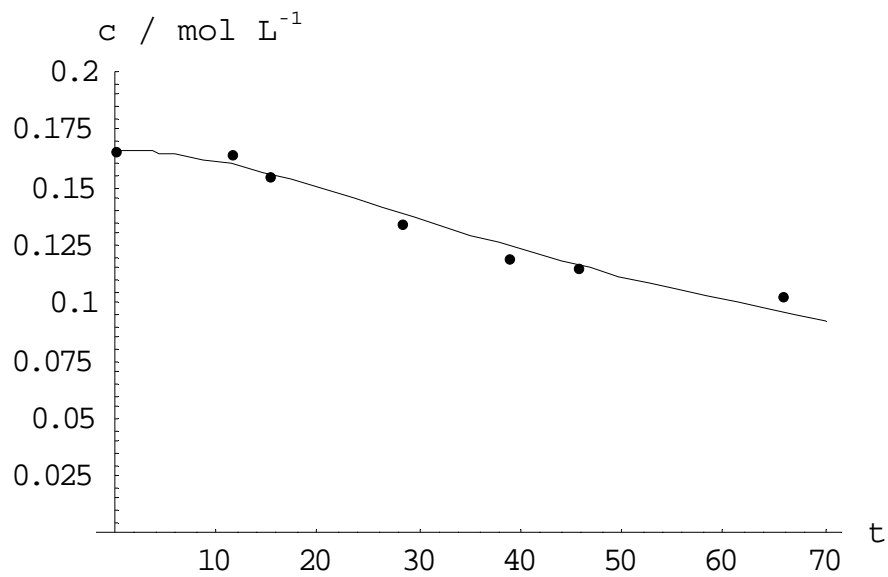


Abb. 6.12: Konzentration gegen Verweilzeit von Propionsäureethylester bei 370 °C und 40 MPa.

Abb. 6.12 zeigt die Konzentration von Propionsäureethylester gegen die Verweilzeit bei 370 °C und 40 MPa und die Funktion von c mit $a=0,04204$.

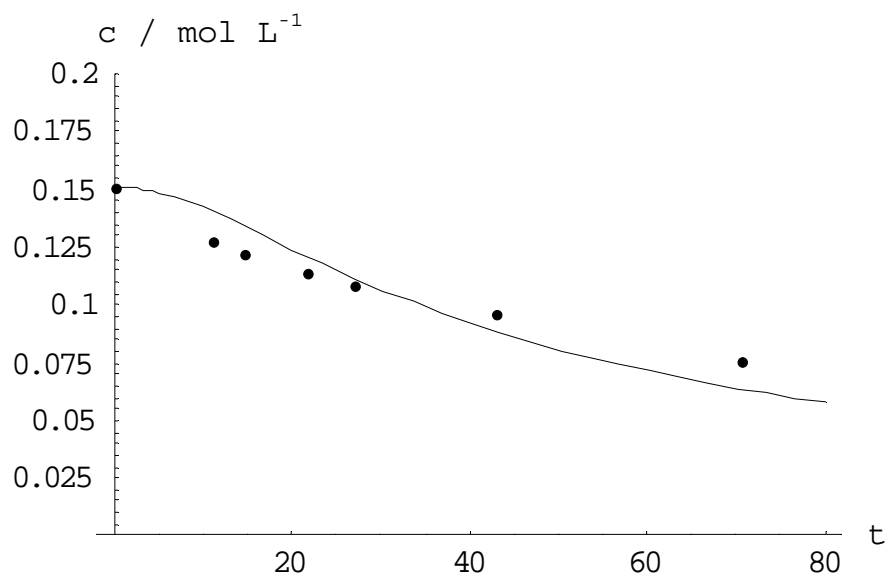


Abb. 6.13: Konzentration gegen Verweilzeit von Propionsäureethylester bei 410 °C und 40 MPa.

Den Konzentrationsverlauf von Propionsäureethylester in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 410 °C und 40 MPa sowie die Funktion für c mit $a=0,06588$ zeigt Abb. 6.11.

6.4 Versuche zur Hydrierung in nah- und überkritischem Wasser

Die Untersuchungen zur katalytischen Hydrierung in nah- und überkritischem Wasser wurden mit in situ hergestelltem Cyclohexen durchgeführt. Als Katalysator dient die mit Platin imprägnierte TiO_2 -Keramik der Sachtleben Chemie mit der Chargennummer E3-588-191-002. Aus apparativen Gründen wurde Wasserstoff in situ aus Ameisensäure gewonnen (s. unten).

Nach den Voruntersuchungen, die belegen, dass sich sowohl Cyclohexanol zu Cyclohexen als auch Ameisensäure zu Wasserstoff zersetzt, wurde zunächst getestet, ob sich auch ohne Katalysator durch Reaktion mit der Wand Cyclohexan bildet. Dieses kann ausgeschlossen werden.

Bei den Versuchen mit Katalysator entstand bis zu 10 % Cyclohexan. Die absolut gesehen geringen Ausbeuten am Zielprodukt Cyclohexan sind in diesem Zusammenhang von untergeordneter Bedeutung, da die Reaktion eher modellhaften Charakter hat. Durch Veränderungen am Katalysatorsystem und an den physikalischen Bedingungen ließe sich die Ausbeute erhöhen.

Ziel war es, einen hinsichtlich der Korrosivität von SCW stabilen Katalysator zu erzeugen und diesen an einer Reaktion zu testen. Für den Einsatz unter diesen Bedingungen ist die TiO_2 -Keramik bestens geeignet. Die Präparation hinsichtlich der Bindung des aktiven Materials auf der Oberfläche ist noch zu verbessern.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit sollte einen Beitrag dazu liefern, Biomasse – als alternativer Rohstoff zu Erdöl – in Grund- und Zwischenprodukte mit Hilfe von heißem Hochdruckwasser umzuwandeln. Kohlehydrate, die am meisten produzierte Biomasse, zeichnet sich durch eine Überfunktionalität an OH-Gruppen aus. SCW ermöglicht es, diese Überfunktionalität durch Dehydratisierung kostengünstig zu reduzieren.

Es wurden zwei Aspekte untersucht: Zum einen die Beständigkeit von Keramiken in nah- und überkritischem Wasser, da Keramiken als Reaktorauskleidung und als Katalysatorträgermaterial in Frage kommen. Zum anderen die Suche nach Homogenkatalysatoren, die die Dehydratisierung in SCW beschleunigen.

Das Arbeiten mit Wasser im nah- und überkritischen Zustand stellt aufgrund des ausgesprochen korrosiven Verhaltens bei hohen Temperaturen und Drücken in Kombination mit der aus den extremen Reaktionsbedingungen resultierenden mechanischen und thermischen Belastung höchste Ansprüche an Reaktormaterial und Einbauten. Ein universell einsetzbares, unter allen Bedingungen stabiles Material wurde bisher noch nicht gefunden. Bisher finden üblicherweise Inconel 625 oder Hastelloy C276 als Reaktormaterial Verwendung. Aktuelle Bestrebungen laufen dahin, auf die jeweiligen Reaktionsbedingungen, d. h. für ein bestimmtes Druck- und Temperaturfenster, für oxidative oder für reduktive Bedingungen zugeschnittene Konzepte zu entwickeln. Unter diesem Hintergrund wurden Oxidkeramiken bezüglich ihrer Stabilität in nah- und überkritischem Wasser sowie nah- und überkritischer wässriger Essigsäure untersucht. Korrosionsresistente keramische Materialien könnten als Reaktorauskleidung oder als Einbauten eingesetzt werden. Besonders interessant ist auch ein Einsatz als Trägermaterial für Katalysatoren. Reine Metalle sintern unter Reaktionsbedingungen, dabei verkleinert sich die spezifische Oberfläche stark. In dieser Arbeit wurden verschiedene Oxidkeramiken bezüglich ihrer Stabilität in nah- und überkritischem Wasser untersucht. Dabei erwiesen sich spezielle Aluminium- und Titanoxidkeramiken als stabil. Das Kriterium einer brauchbaren spezifischen Oberfläche erfüllten von den stabilen Materialien zwei hochreine, hauptsächlich in der Modifikation Anatas vorliegende, Titanoxidkeramiken mit spez. Oberflächen zwischen 30 und 60 m² g⁻¹. Eine dieser Titanoxidkeramiken wurde mit Platin imprägniert. Dieser so hergestellte Katalysator wurde in überkritischem Wasser bezüglich der Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan als Modellreaktion getestet. Als Reaktanten wurden aus apparativen Gründen Cyclohexanol und Ameisensäure eingesetzt. Wie in Vorversuchen gezeigt werden konnte, zerfällt Ameisensäure zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid; Cyclohexanol dehydratisiert zu

Cyclohexen. Ameisensäure wurde somit als in situ Wasserstoffquelle für die Hydrierungsreaktion eingesetzt, Cyclohexanol als Cyclohexenvorstufe. In Versuchen konnte gezeigt werden, dass die mit Platin imprägnierte Titanoxidkeramik die Hydrierung von Cyclohexen mit maximalen Ausbeuten von 10 % an Cyclohexan katalysiert.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse eröffnen interessante Perspektiven für heterogen katalysierte Reaktionen in überkritischem Wasser. So könnte man nun in weiteren Untersuchungen andere katalytisch aktive Metalle auf die gefundenen, beständigen Titanoxidkeramiken aufbringen und ihre Einsetzbarkeit an entsprechenden Modellreaktionen testen. Von besonderem Interesse wären Katalysatoren für die partielle oder totale Oxidation von organischen Substanzen in überkritischem Wasser (SCWO), sowie für die Wasserstoffgewinnung aus Biomasse.

Als zweites Themengebiet wurden im Hinblick auf eine stoffliche Nutzung von Biomasse in überkritischem Wasser der Einfluss von Homogenkatalysatoren wie z. B. anorganischen Salzen auf einfache Modellreaktionen in überkritischem Wasser untersucht. Biomasse enthält Salze wie z. B. Kaliumcarbonat und Natriumsulfat, daher ist es bei einer angestrebten stofflichen Nutzung der Biomasse unabdingbar, den Einfluss von Salzen auf das Reaktionsgeschehen zu klären. So wurden als Modellsubstanzen Alkohole und Ester gewählt, um das Reaktionsverhalten von Kohlehydraten und Fetten in überkritischem Wasser in Anwesenheit von Salzen abschätzen zu können. Untersucht wurden bei 25 bis 40 MPa, 330 bis 420 °C und Verweilzeiten von 20 bis 30 s die Dehydratisierung von *i*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *tert*-Butanol und 1,4-Butandiol sowie die Hydrolyse von Essigsäureethyl- und Propionsäureethylester. Dabei reagierten unter Wasserabspaltung *iso*-Propanol zu Propen, *n*-Butanol zu *n*-Buten, *iso*- und *tert*-Butanol zu *iso*-Buten und 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran. Die Ester reagierten zu den entsprechenden Alkoholen und Säuren.

Mit Ausnahme von *n*-Butanol stiegen ohne Salzzugabe die Eduktumsätze zunächst mit zunehmender Temperatur an, fielen mit Eintritt in den überkritischen Zustand des Wassers jedoch deutlich ab. Zu höheren Temperaturen hin nahmen die Umsätze – gezeigt am Beispiel 1,4-Butandiol und Essigsäureethylester – wieder zu. Die Umsatzmaxima im nahkritischen Bereich bei etwa 350 °C können mit einer besseren Stabilisierung der jeweiligen ionischen Zwischenstufen der Dehydratisierung bzw. der Hydrolyse bei hohen K_w -Werten und hohen Dielektrizitätszahlen erklärt werden.

An Salzen wurden Natrium-, Zink- und Magnesiumsulfat in geringen Konzentrationen zugegeben: Natrium- und Zinksulfat 0,1 % (g g^{-1}) und Magnesiumsulfat 0,02 % (g g^{-1}). Die Kon-

zentrationen an Salz wurden mit Rücksicht auf die in überkritischem Wasser recht geringe Salzlöslichkeit derart gewählt, dass bei allen Versuchen ein einphasiges Reaktionsgemisch vorlag bzw. das Ausfallen von Salz ausgeschlossen werden konnte. Natriumsulfatzugabe hemmte die Dehydratisierungs- und Hydrolysereaktionen der Modellsubstanzen und führte zu geringeren Eduktumsätzen. Zugabe von Zink- oder Magnesiumsulfat hingegen führten im Vergleich zur Reaktion ohne Salzzusatz zu einem deutlichen Anstieg der Umsätze. Die beobachteten katalytischen Effekte sind offenbar den jeweiligen Kationen zuzuschreiben: Die zweiwertigen Kationen von Magnesium und Zink begünstigen die Dehydratisierungs- und Hydrolysereaktionen, einwertiges Natriumion hemmt sie. Hier wird ein koordinativer Einfluss der zweiwertigen Kationen des Zinks und der Magnesiums angenommen: Der Hydroxylsauerstoff in den Alkoholen und der Carbonylsauerstoff der Ester kann an Zink- oder Magnesiumionen koordinieren und so die Bildung der jeweiligen ionischen Reaktionszwischenstufe erleichtert werden. Natriumionen hemmen aufgrund des primären Salzeffekts die Reaktion von Ionen mit entgegengesetzter Ladung.

In weiteren Untersuchungen könnte der Einfluss von Salzen auf Reaktionen von Glukose, Fructose oder anderen Kohlehydraten in überkritischem Wasser untersucht werden. Wünschenswert wäre es, aus Kohlehydraten einen Stoff wie beispielsweise 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu generieren, der weniger funktionelle Gruppen aufweist und auf den man eine Folgechemie aufbauen könnte.

8 Literatur

- [1] Zuckerindustrie *Weltzuckerproduktion für den Zeitraum 1995/96 – 1997/98* **1998** Berlin, 123, 473.
- [2] Kruse, A. *Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser* **2001** Nachrichten Forschungszentrum Karlsruhe, 33, 59-70.
- [3] Hirth, J. *Verfahrensentwicklung zur Synthese von 5-Hydroxymethylfurfural und Kohlehydratcarbonsäuren auf Basis Nachwachsender Rohstoffe* **2003** Dissertation, TU Darmstadt.
- [4] Rapp, K.M.; Daub, J. **1993** *Nachwachsende Rohstoffe* VCH Verlag Weinheim.
- [5] Shaw, R.W.; Brill, T.B.; Eckert, C.A.; Franck, E.U. **1991** *Chem. Eng. News*, Dec. 23, 26-38.
- [6] Brunner, G. *Gas Extration* **1994**, Steinkopf, Darmstadt.
- [7] Paulaitis, M.E. *Supercritical Fluid Extraktion* **1983** Reviews in Chemical Engineering, Dep. Chem. Eng., University of Houston TX, 1, 179-250.
- [8] Krukonsis, V.; Brunner, G.; Perrut, M. *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids* **1994**, 1, 1-22.
- [9] Debenedetti, P.G. *AIChE J.* **1990**, 36, 1289-1298.
- [10] Schneider, G.M. *Analysis with supercritical Fluids* **1992** Springer Verlag, Berlin, Kap. 2, 9-30.
- [11] Ding, Y.Z.; Frisch, M.A.; Li, L.; Gloyna, E.F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 3257-3279.
- [12] Casal, V.; Schmidt, H. *J. Supercrit. Fluids* **1998**, 13, 269-276.
- [13] Kritzer, P.; Boukis, N.; Dinjus, E. *J. Supercrit. Fluids* **1999**, 15, 205-227.
- [14] Baur, S.; Casal, H.; Schmidt, H.; Krämer, A. *SUWOX – ein Verfahren zur Zersetzung organischer Schadstoffe in überkritischem Wasser* **2001** Nachrichten Forschungszentrum Karlsruhe, 33, 71-80.
- [15] Ramayya, S.; Brittain, A.; DeAlmeida, C.; Mok, W.; Antal, M.J. **1987** *Fuel*, 66, 1364-1371.
- [16] Schacht, M. **1998**, *Das Korrosionsverhalten von Werkstoffen auf Aluminiumoxid- und Zirkonoxid-Basis in wässrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen*, Dissertation, Universität Heidelberg.

- [17] Hong, G.T. **1996**, *Ceramic coating system for titanium reactors used in wet-oxidation treatment of slurry wastes*, Patent WO 9616906.
- [18] Haar, L.; Gallagher, J.S.; Kell, G.S. **1988** *Wasserdampfataeln*, Springer Verlag
- [19] Dudziak, K.H.; Franck, E.U. **1966** *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70, 1120-1128.
- [20] Lamb, W.J.; Hoffmann, G.A.; Jonas, J. **1981** *J. Chem. Phys.*, 74, 6875-6880.
- [21] Uematsu, M.; Franck, E.U. **1980** *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 9, 1291-1306.
- [22] Marshall, W.L.; Franck, E.U. **1981** *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10, 295-304.
- [23] Hornbogen, E. **1994** *Werkstoffe*, 6.Auflage, Springer Verlag.
- [24] Hamann, C.H., Vielstich, W. **1998** *Elektrochemie* 3.Auflage, Wiley-VCH, Weinheim.
- [25] Atkins, P.W. **1990** *Physical Chemistry*, 4th Edition, Oxford.
- [26] Holleman, A.F.; Wiberg, E. **1985**, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 91-100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York.
- [27] Maier, H.R. **1993** *Leitfaden Technische Keramik* 3.Auflage, Aachen: Selbstverlag.
- [28] Boukis, N.; Claussen, N.; Ebert, K.; Janssen, R.; Schacht, M. **1997** *J. Europ. Ceram. Soc.* 17, 71-76.
- [29] Frisch, M.A. **1995** *Catalysed supercritical water oxidation of acetic acid: kinetics and anatase behavior* Dissertation, University of Texas, Austin.
- [30] Ding, Z.Y.; Frisch, M.A.; Li, L.; Gloyna, E.F. **1996** *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 3257-3279.
- [31] Aki, S.; Abraham, M.A. **1999** *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 358-367.
- [32] Yoshio, T.; Oda, K. **1995**, *Corr. Eng.* 44, 481-500.
- [33] Schwarzmnn, E.; Ognibeni, K.-H. **1974** *Z. Naturforsch.* 29b, 435.
- [34] Antal, M.J., Jr.; Xu, X.; Almeida, C. **1990** *J. Supercrit. Fluids*, 3, 228-232.
- [35] Anikeev, V.I.; Ermakova, A. **2003** *Russ. J. Phys. Chem.* 2, 211-214.
- [36] Narayan, R.; Antal, M.J., Jr. **1990** *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1927-1931.
- [37] Antal, M.J., Jr.; Xu, X.. **1997** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 23-41.
- [38] Richter, T. *Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen sowie zur Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser* **2002** Dissertation, TU Darmstadt.
- [39] Bühler, W.; Dinjus, E.; Ederer, H.J.; Kruse, A.; Mas, C. **2002** *J. Supercrit. Fluids* 22, 37-53.
- [40] Crittendon, R.C.; Parsone, E.J. **1994** *Organometallics* 13, 2587-2591.

- [41] Ikushima, Y.; Hatakeda, K.; Sato, O.; Yokoyama, T.; Arai, M. **2000** *J. Am. Chem. Soc.* 122, 1908-1918.
- [42] Gloud, E.S. **1971** *Mechanismen und Struktur in der organischen Chemie* Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
- [43] Krammer, P. *Esterhydrolyse, Butandioldehydratisierung und Methanoxidation in überkritischem Wasser* **1998** Dissertation, TU Darmstadt.
- [44] Krammer, P.; Vogel, H. **2000** *J. Supercrit. Fluids* 16, 189-206.
- [45] An, J. ; Bagnell, L.; Cablewski, T.; Strauss, C.R. ; Trainor, R.W. **1997** *J. Org. Chem.* 62, 2505-2511.
- [46] Hiroyuki, O.; Yamago, S.; Yoshida, J.; Kajimoto, O. **2002** *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 623-625.
- [47] Homann, K.H. **1975** *Reaktionskinetik* Steinkopff Verlag.
- [48] Krämer, A. *Heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser* **2001** Dissertation, TU Darmstadt.
- [49] Kaul, C. *Verhalten von anorganischen Materialien in überkritischen wässrigen Lösungen* **1999** Dissertation, TU Darmstadt.
- [50] Maatman, R.W., Prater, C.D. **1957** *Ind. Eng. Chem.* 49, 253-257.
- [51] Maatman, R.W. **1959** *Ind Eng. Chem.* 51, 913-914.
- [52] Maatman, R. W., Mahaffy, P., Hoekstra, Addink, C. **1971** *J. Catal.* 23, 105-117.
- [53] Papageorgiou, P.; Price, D. M., Gavriilidis, A.; Varma, A.. **1996** *J. Catal* 158, 439-451.
- [54] Dawihl, W.; Klingler, E. **1967**, *Ber.DKG*, 44, 1-4.
- [55] Bröll, D.; Kaul, C.; Krämer, A.; Krammer, P.; Jung, M.; Richter, T.; Vogel, H. *Angew.Chem.* **1999**, 3180-3196.
- [56] Kritzer, P.; Boukis, N.; Dinjus, E. **1999** *J. Supercrit. Fluids* 15, 205-227.
- [57] Dawihl, W.; Klingler, E. **1967**, *Ber.DKG*, 44, 1-4.
- [58] Krajnc, M.; Levec, J. **1997** *App. Catal. B: Environmental*, 13, 93-103.
- [59] Streitwieser, A.; Heathcock, C.H. **1986**, *Organische Chemie* VCH Verlag Weinheim.
- [60] Molnar, A.; Bartok, M. **1981** *Helv. Chim. Acta*, 64, 389-398.
- [61] Levenspiel, O. **1972** *Chemical Reaction Engineering*, 2.Auflage, John Wiley & Sons, New York.
- [62] Barrow, G.M. **1984**, *Thermodynamische und kinetische Behandlung chemischer Reaktionen* , 3. Teil, Physikalische Chemie, Bohmann Verlag Wien.

- [63] Schwetlick, K. **1971** *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen* VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin.
- [64] Wedler, G. **1997** *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4.Auflage, VCH Verlag Weinheim.
- [65] Penninger, J.M.; Kolmschate, J.M.M. **1989** *Supercritical Fluid Science and Technology* ACS Symposium Series 406, Washington DC, 242-258.
- [66] Torry, L.A.; Kaminsky, R.; Klein, M.T.; Klotz, M.R. **1992** *J. Supercrit. Fluids*, 5, 163-168.
- [67] Moore, J.W.; Pearson, R.G. **1981** *Kinetics and Mechanisms*, 3rd Ed., John Wiley and Sons, New York.
- [68] Bunton, C.A.; Fuller, N.A.; Perry, S. G.; Pitman, I.H. **1962** *J. Chem. Soc.* 4478-4485.
- [69] Dawson, H.M. **1928** *J. Chem. Soc. London*, 3218-3226.

9 Anhang

9.1 REM-Aufnahmen der untersuchten Keramiken

Die hochauflösenden Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ 962 der Firma Zeiss mit integriertem System zur energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) erstellt. Hierfür wurden die Proben mit Hilfe elektrisch leitender Kohlenstoffpads auf Aluminium-Träger aufgebracht und diese in die Apparatur eingeschleust. Zuvor wurden die Proben mit Gold bedampft, um eine Aufladung der Probenoberfläche zu verhindern und dadurch Sekundärelektronen-Bilder mit möglichst guter Auflösung zu erhalten.

9.1.1 REM-Aufnahmen der Al_2O_3 -Keramiken

Die REM-Aufnahmen von **Alsint porös** der Firma Haldenwanger zeigen Abb. 9.1 und Abb. 9.2.

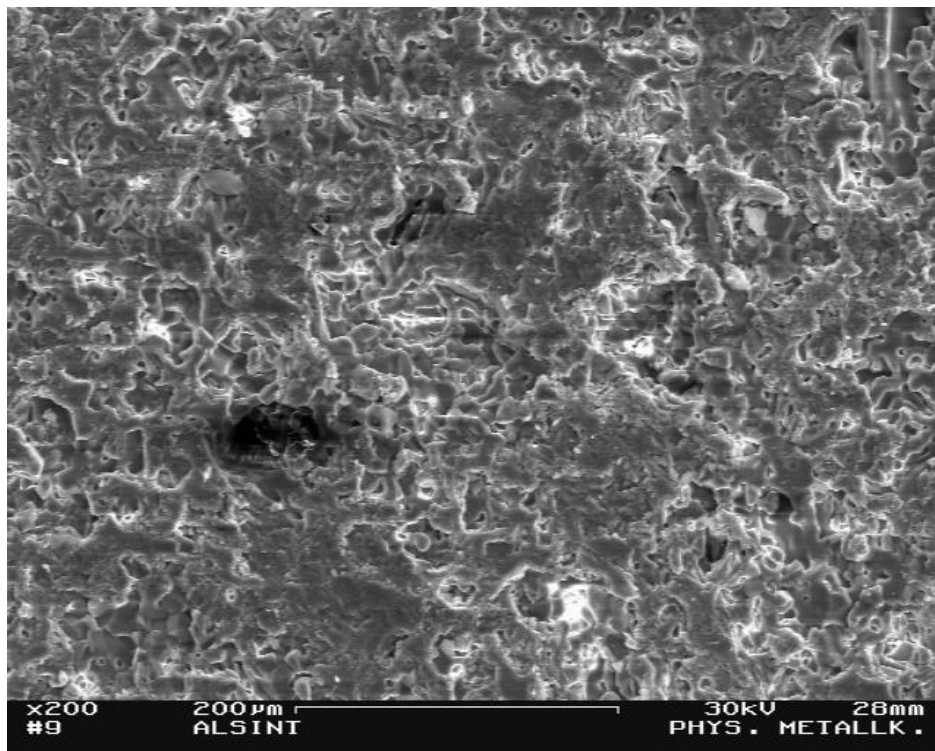


Abb. 9.1: Aufnahmen von Alsint porös in 200-facher Vergrößerung.

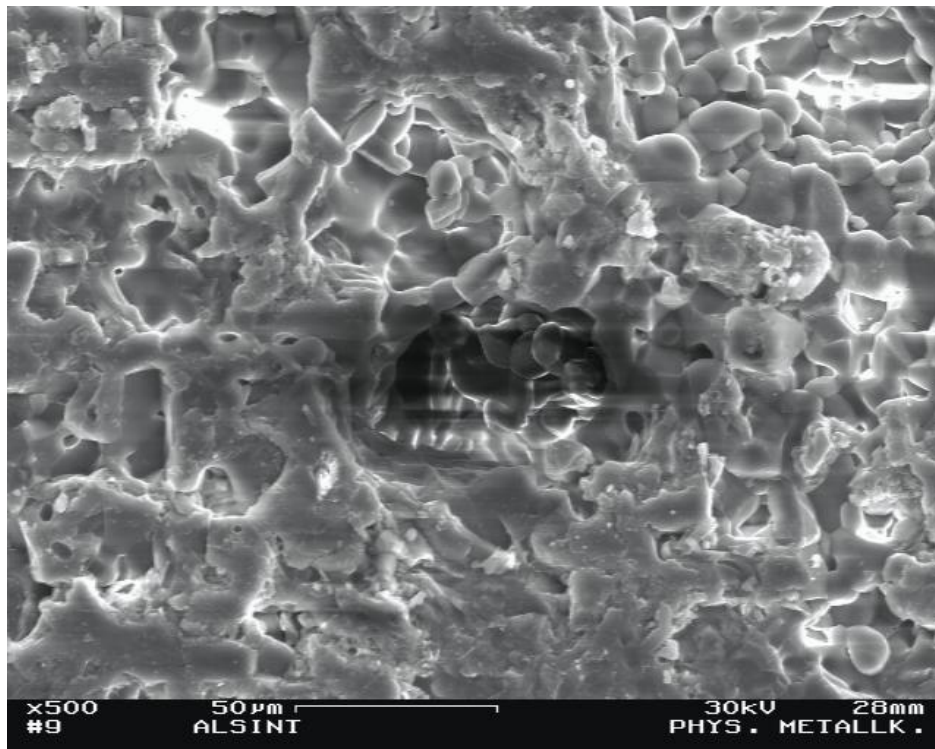


Abb. 9.2: Aufnahmen von Alsint porös in 500-facher Vergrößerung.

REM-Aufnahmen von **AL25** von Friatec zeigen Abb. 9.3 und Abb. 9.4.

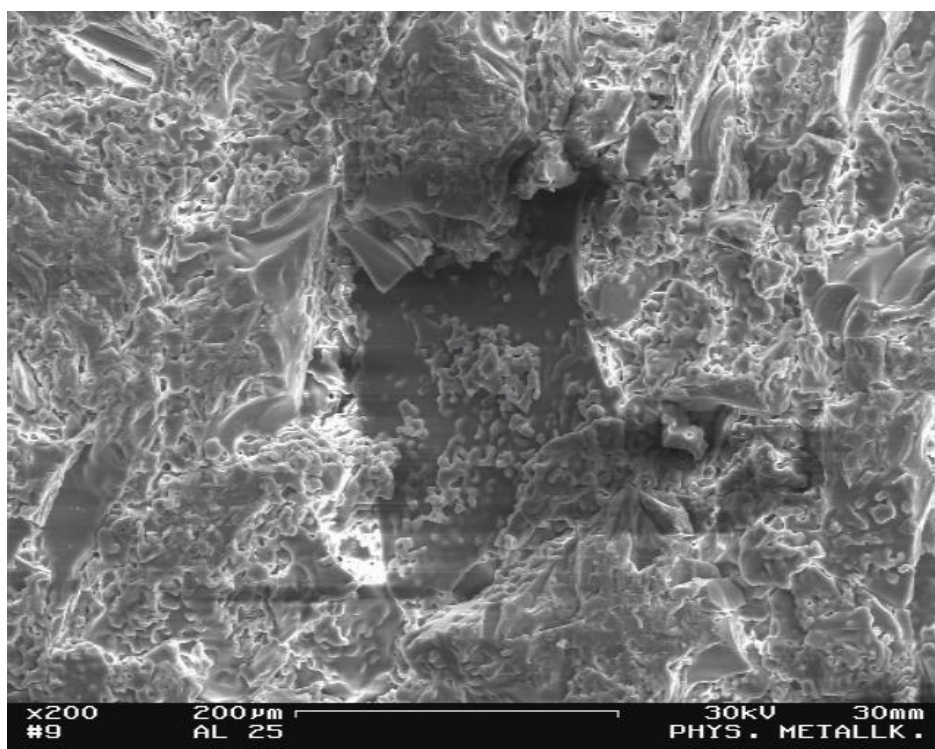


Abb. 9.3: Aufnahmen von AL25 bei 200-facher Vergrößerung.

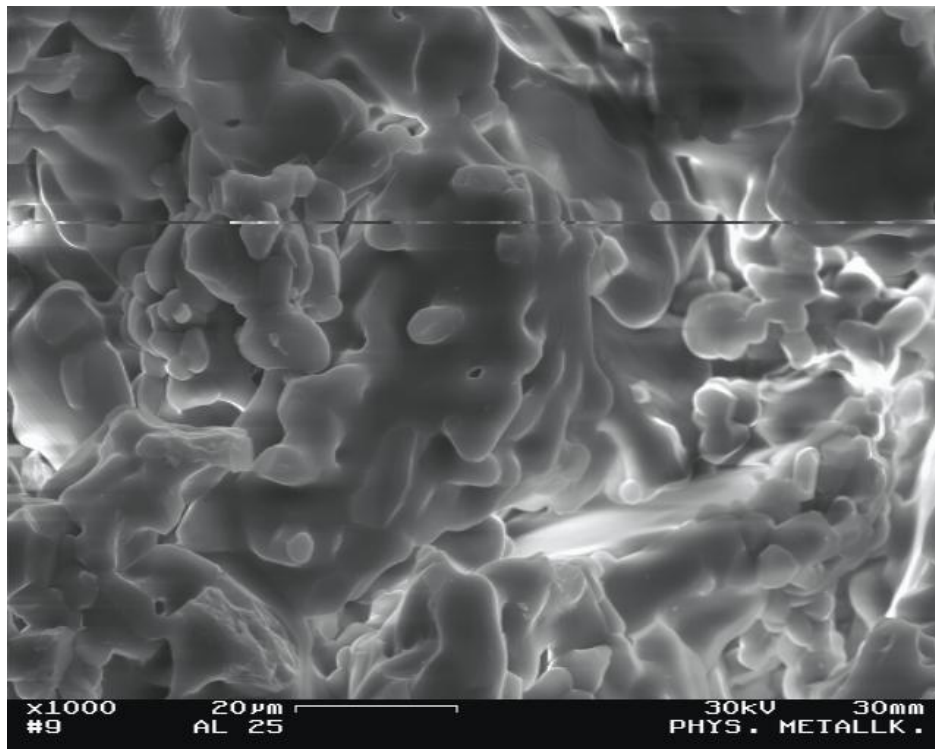


Abb. 9.4: REM-Aufnahmen von AL25 bei 1000-facher Vergrößerung.

REM-Aufnahmen der Al_2O_3 -Keramiken (**Ringe**) von **Inocermic** zeigen Abb. 9.5 und Abb. 9.6.

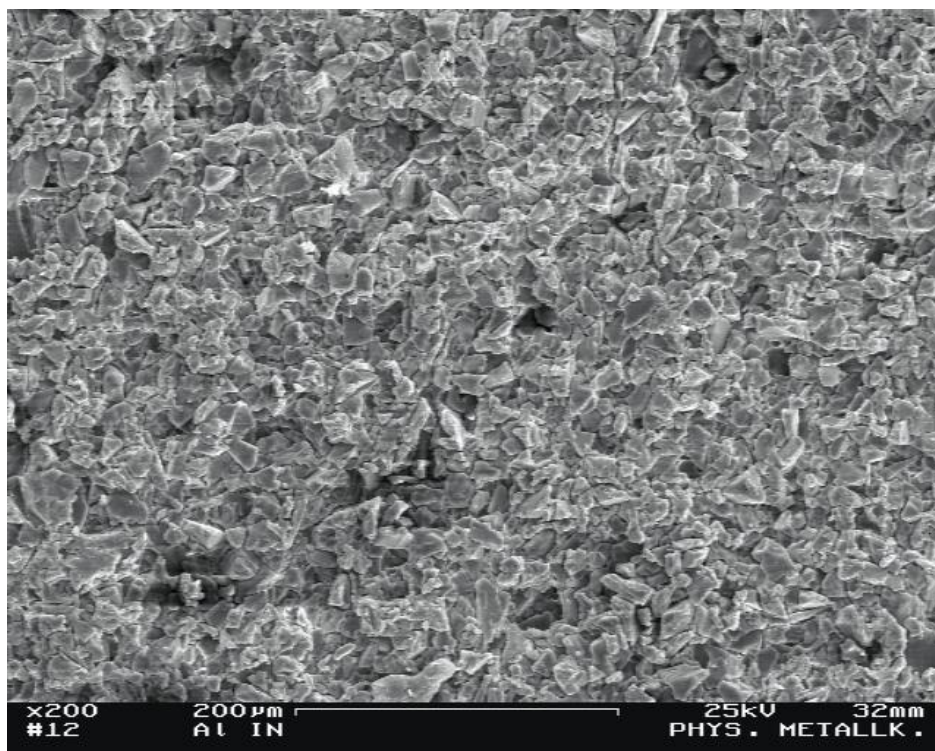


Abb. 9.5: Al_2O_3 -Keramik (Ringe) von Inocermic bei 200-facher Vergrößerung.

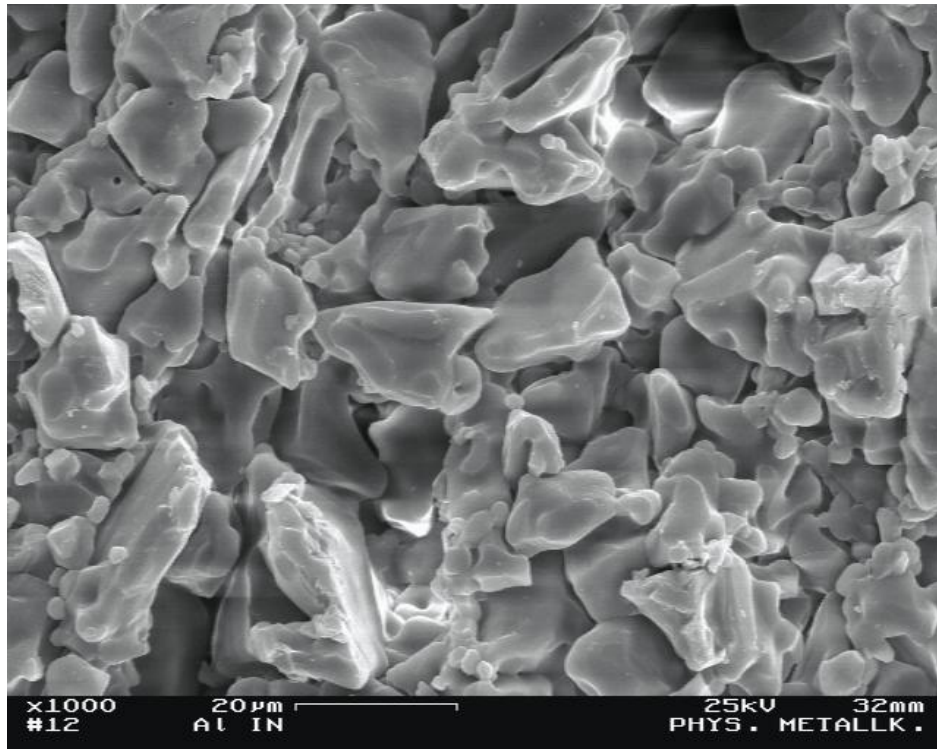


Abb. 9.6: Al_2O_3 -Keramik (Ringe) von Inocermic bei 1000-facher Vergrößerung.

Die REM-Aufnahmen der Al_2O_3 -Keramik von **Degussa** zeigen Abb. 9.7 und Abb. 9.8; die Oberflächen nach einer Umsetzung mit Wasser für 50 Stunden bei 380 °C und 35 MPa zeigen Abb. 9.9 und Abb. 9.10. Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche nach der Umsetzung grobkörniger geworden ist.

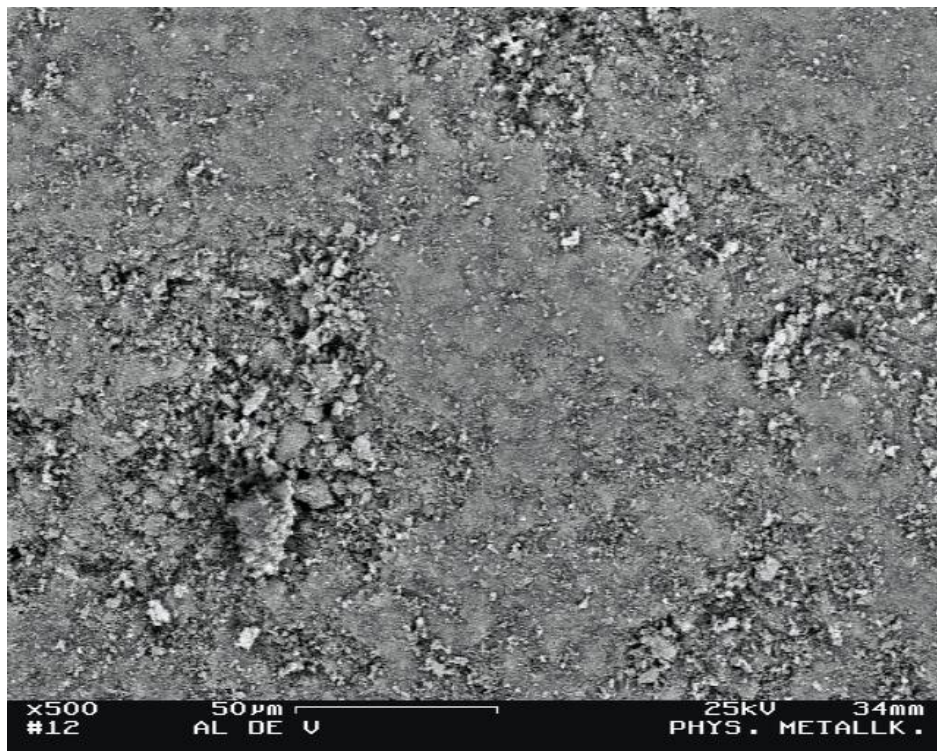


Abb. 9.7: Al_2O_3 von Degussa bei 500-facher Vergrößerung.

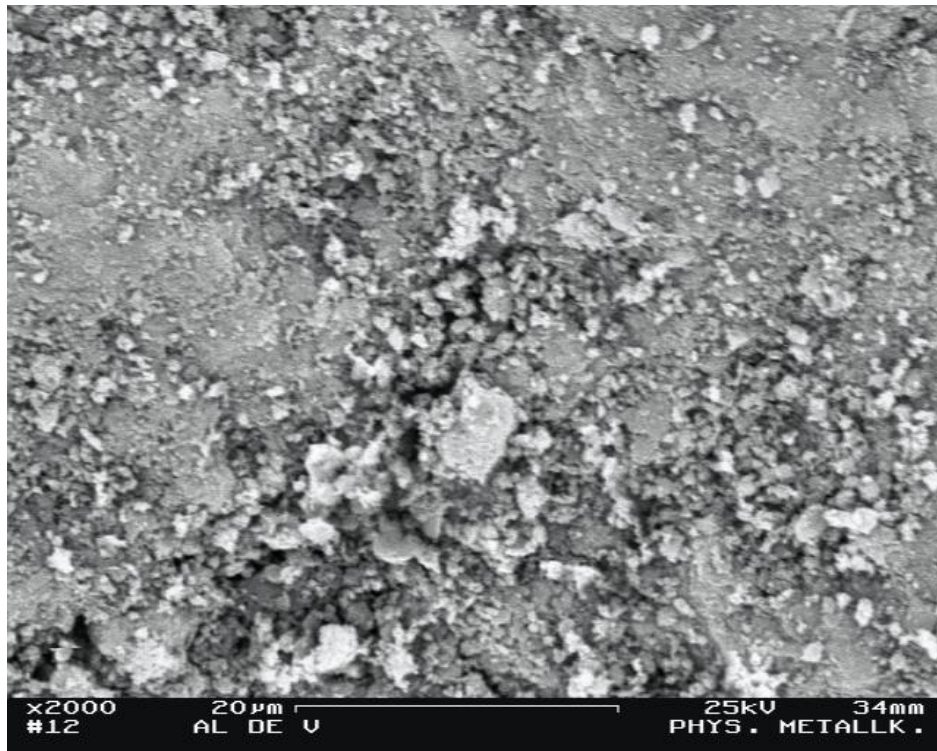


Abb. 9.8: Al₂O₃ von Degussa bei 2000-facher Vergrößerung.

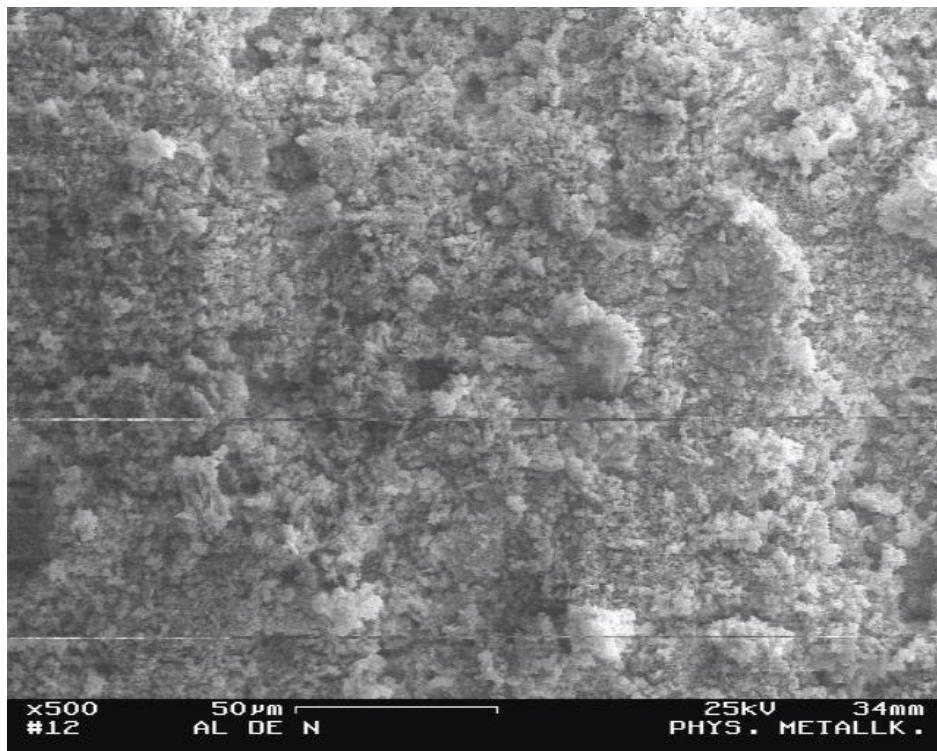


Abb. 9.9: Al₂O₃ nach Umsetzung in überkritischem Wasser bei 500-facher Vergrößerung.

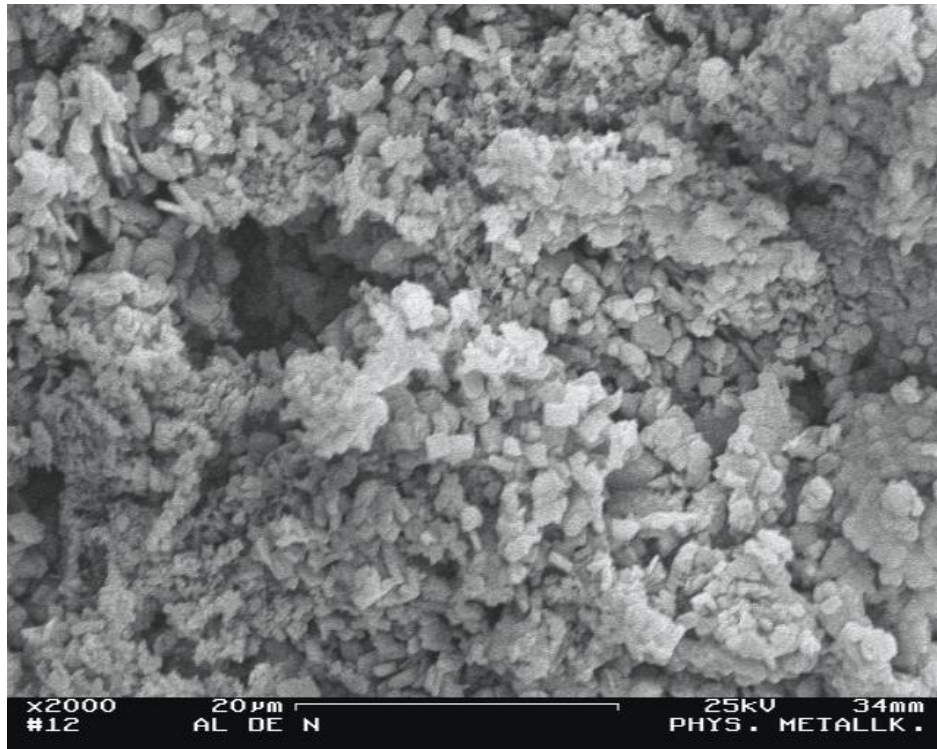


Abb. 9.10: Al_2O_3 nach Umsetzung in überkritischem Wasser bei 2000-facher Vergrößerung.

Die Al_2O_3 -Pellets der Firma **Inocermic** zeigt Abb. 9.11, die selbe Keramik nach der Behandlung mit 3 % (g g^{-1}) Essigsäure bei 350 °C und 35 MPa für 25 Stunden zeigt Abb. 9.12.

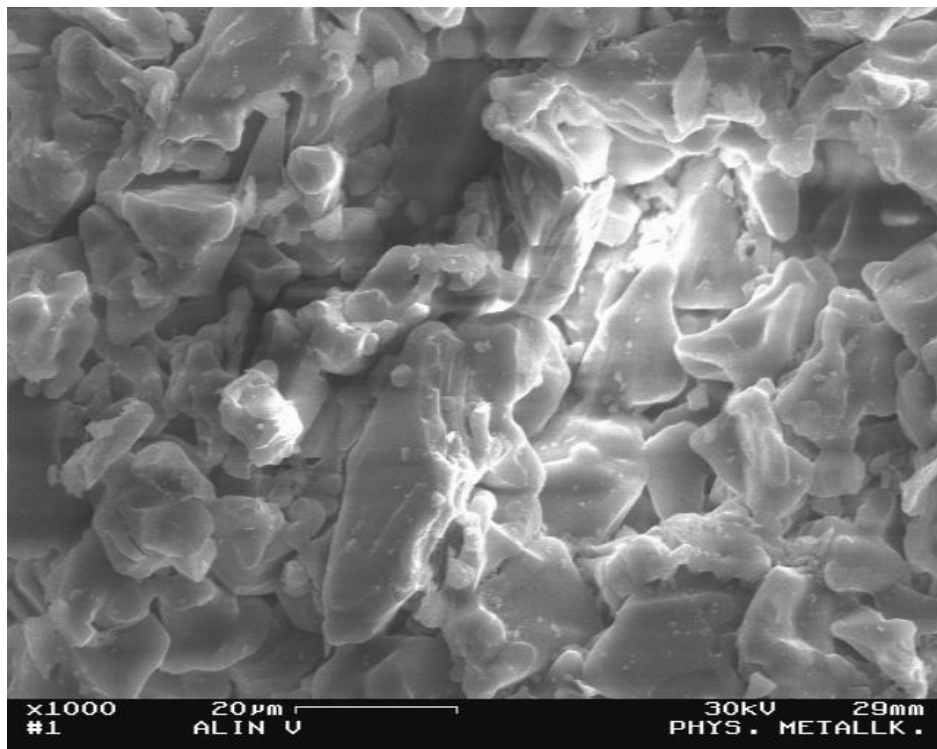


Abb. 9.11: Al_2O_3 -Pellets von Inocermic bei 1000-facher Vergrößerung.

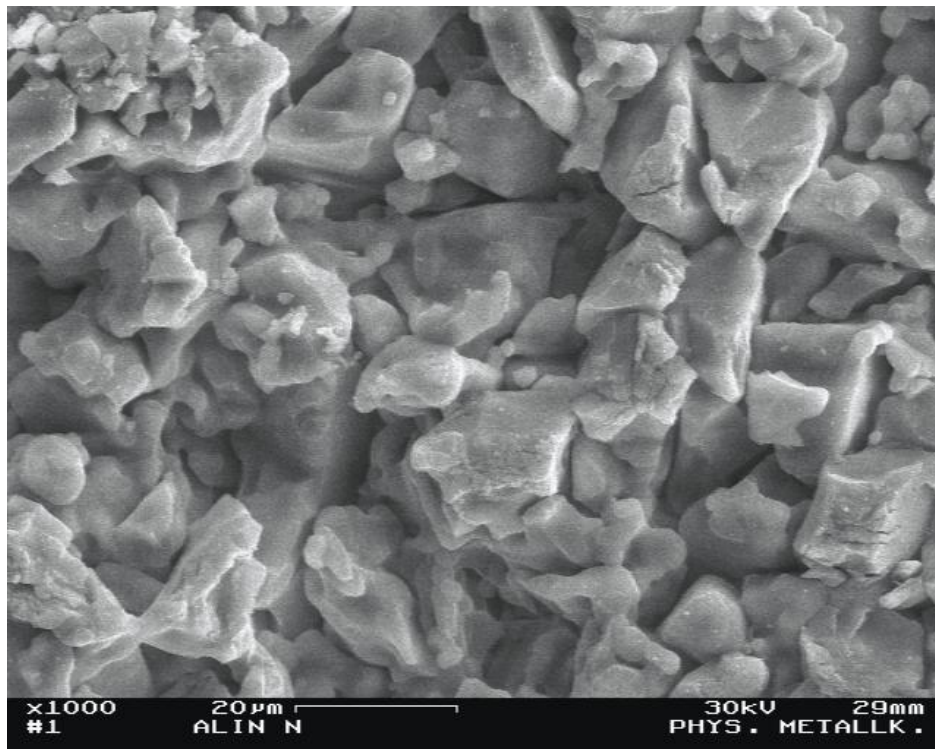


Abb. 9.12: Al₂O₃-Pellets nach der Behandlung mit Essigsäure bei 1000-facher Vergrößerung.

9.1.2 REM-Aufnahmen der TiO₂-Keramiken

Die TiO₂-Keramiken der Firma Inocermic zeigen Abb. 9.13 und Abb. 9.14.

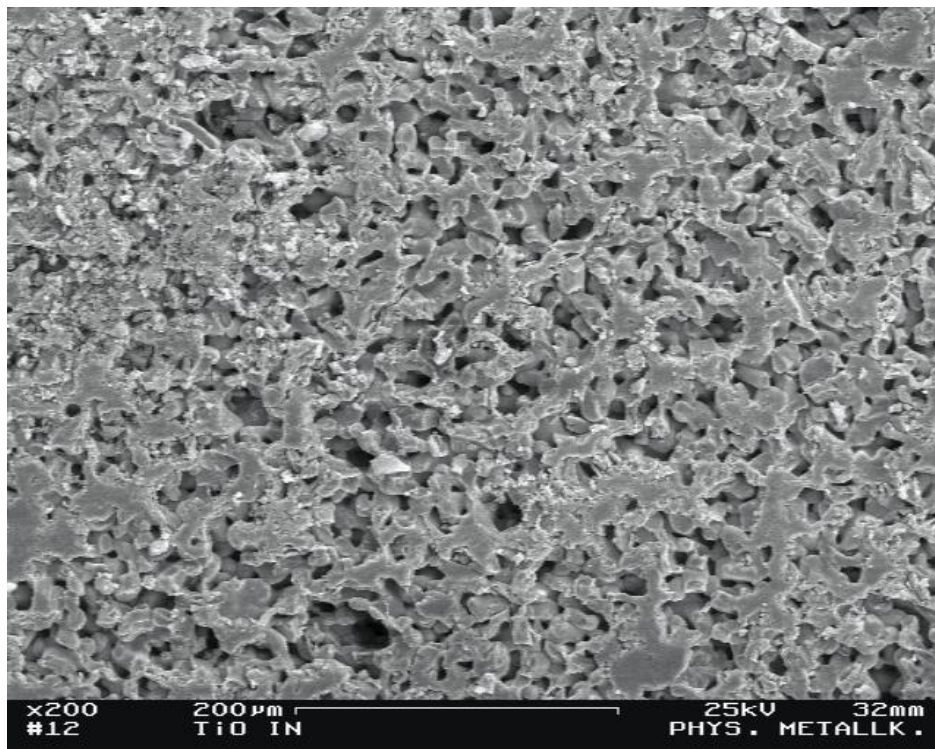


Abb. 9.13: TiO₂ von Inocermic bei 200-facher Vergrößerung.

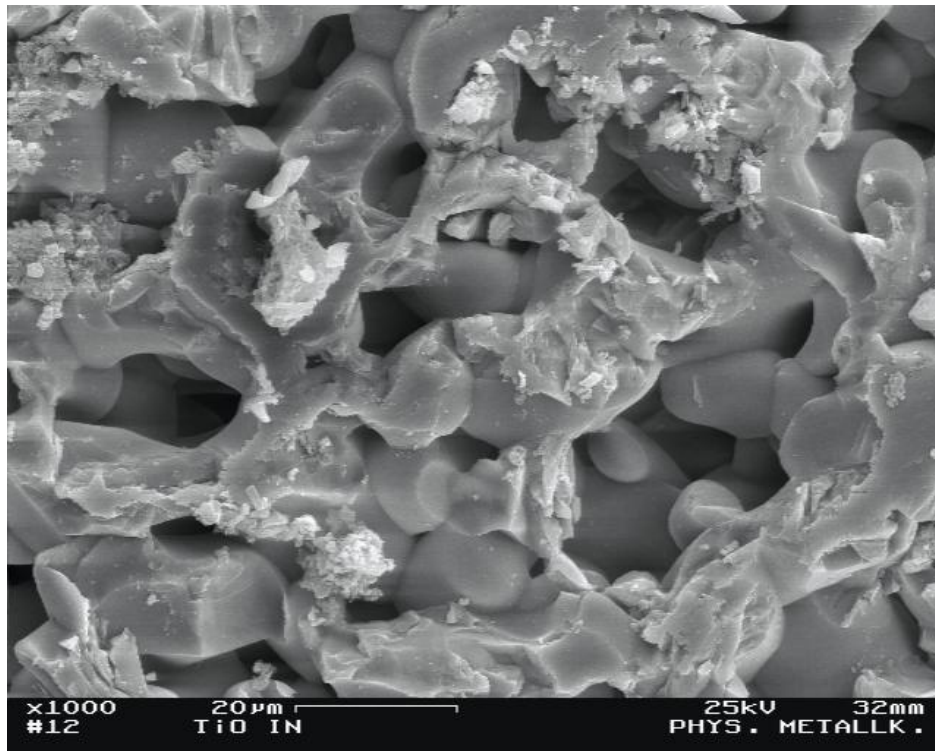


Abb. 9.14: TiO₂ von Inocermic bei 1000-facher Vergrößerung.

Die Oberflächen der **TiO₂**-Pellets der Firma **Degussa** sind in Abb. 9.15 und Abb. 9.16 aufgeführt.

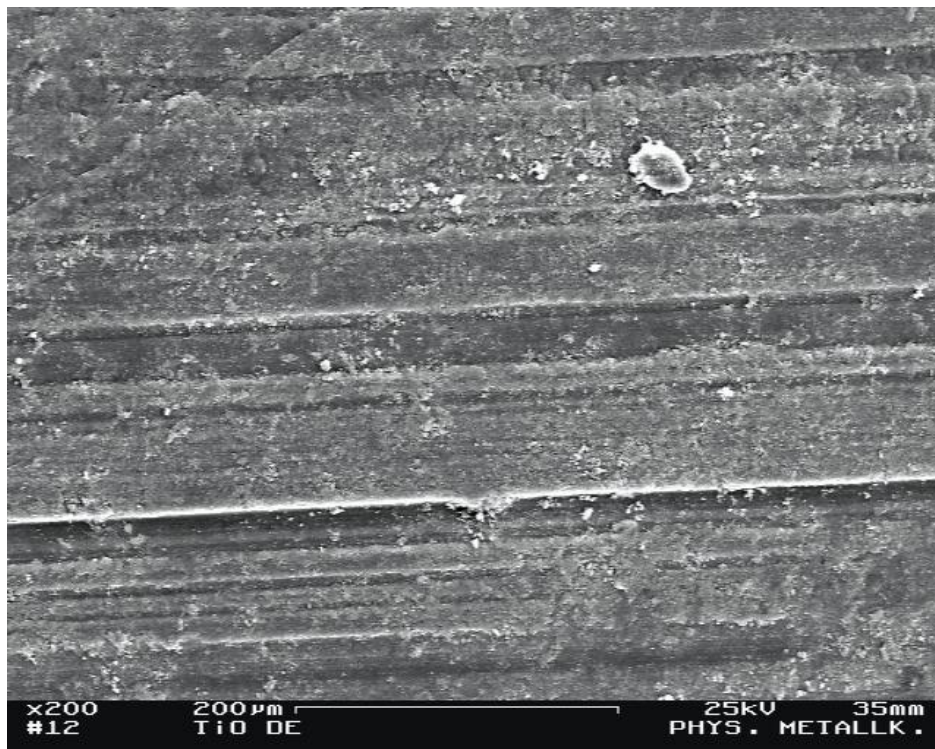


Abb. 9.15: TiO₂ von Degussa bei 200-facher Vergrößerung.

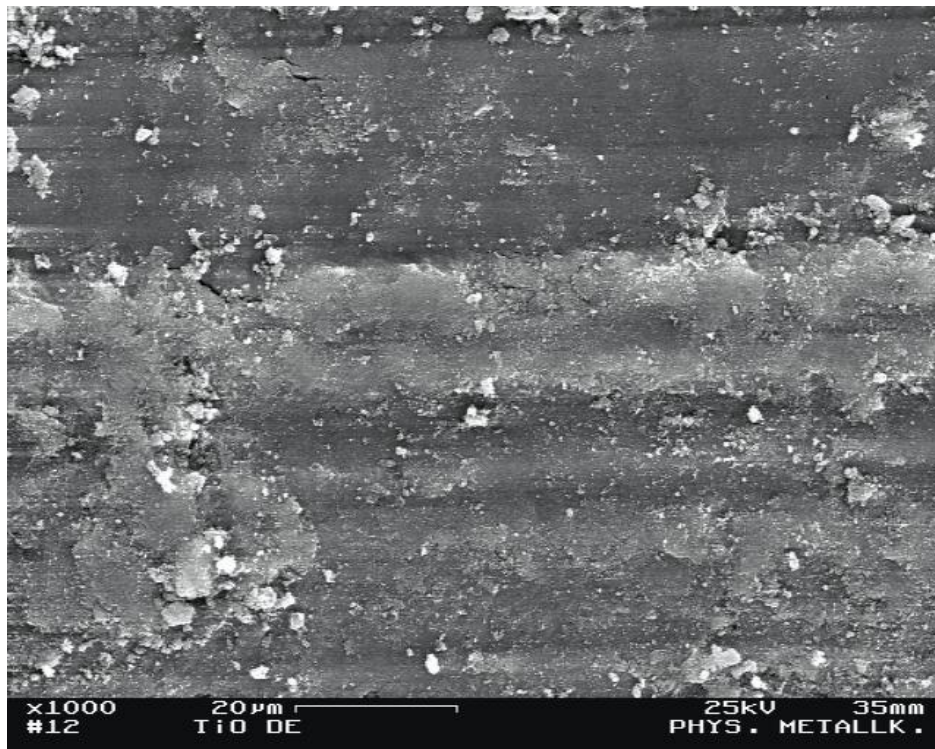


Abb. 9.16: TiO_2 von Degussa bei 1000-facher Vergrößerung.

Die TiO_2 -Keramiken mit der Bezeichnung **E-588-191-002** von Sachtleben zeigen Abb. 9.17 und Abb. 9.18.

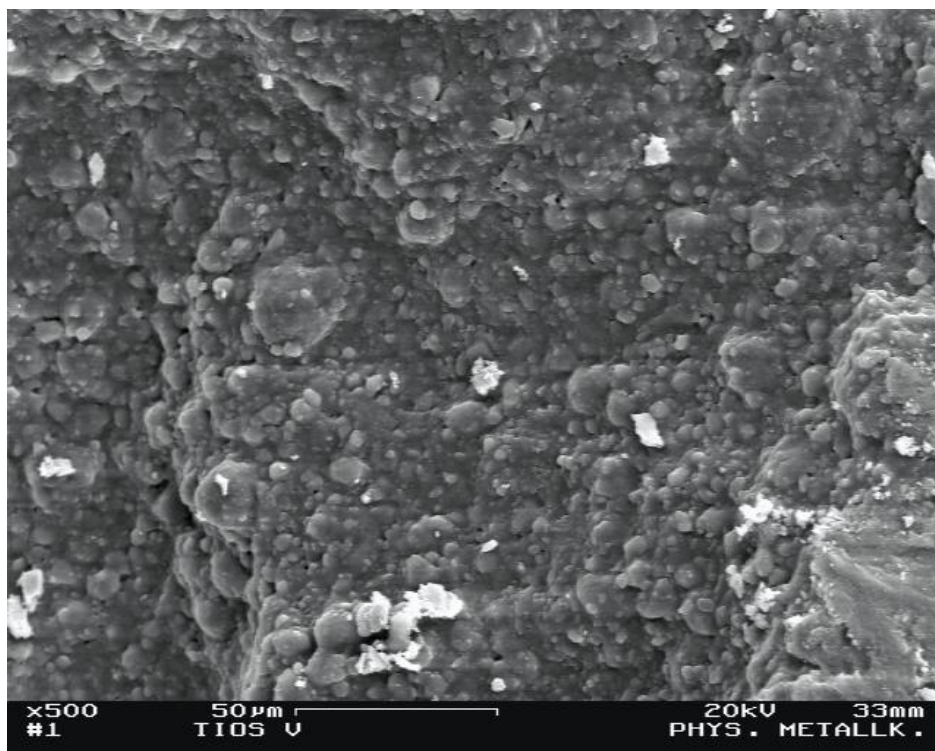


Abb. 9.17: TiO_2 (E-588-191-001) von Sachtleben in 500-facher Vergrößerung.

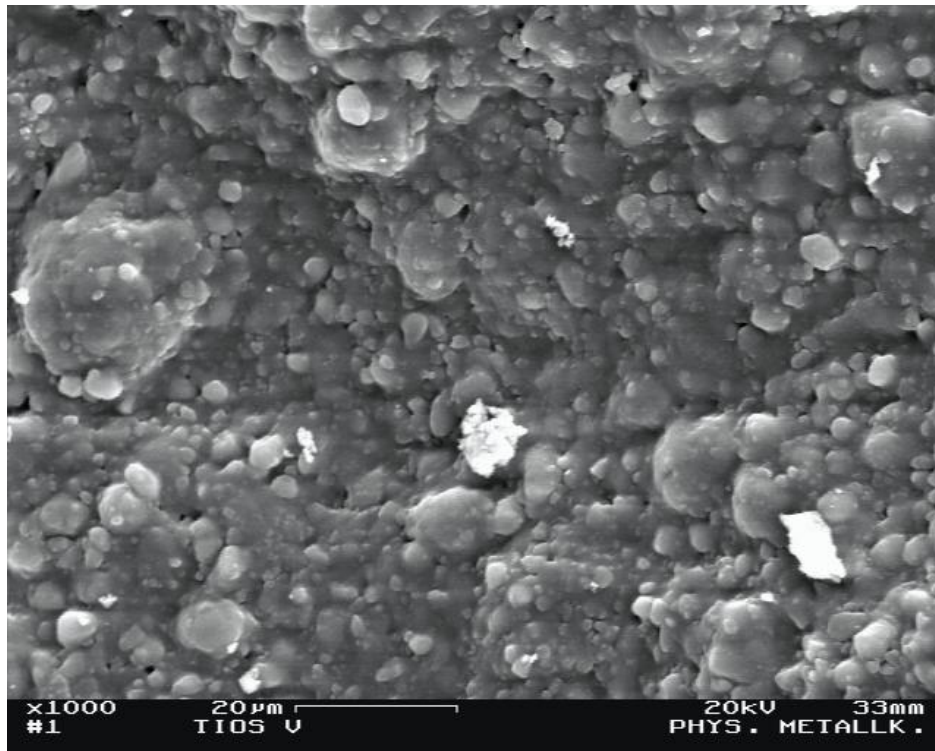


Abb. 9.18: TiO_2 (E-588-191-001) von Sachtleben in 1000-facher Vergrößerung.

Die Oberflächen der TiO_2 -Pellets mit der Bezeichnung **E3-588-191-002** sind in Abb. 9.19 und Abb. 9.20 aufgeführt.



Abb. 9.19: TiO_2 -Pellets (E3-588-191-002) bei 500-facher Vergrößerung.



Abb. 9.20: TiO₂-Pellets (E3-588-191-002) in 1000-facher Vergrößerung.

Die Oberflächen nach 100 Stunden in Wasser bei 410 °C und 25 MPa sind in Abb. 9.21 und Abb. 9.22 aufgeführt.



Abb. 9.21: TiO₂-Pellets (E3-588-191-002) nach Korrosionsversuch in 500-facher Vergrößerung.



Abb. 9.22: TiO₂-Pellets (E3-588-191-002) nach Korrosionsversuch in 1000-facher Vergrößerung.

Die TiO₂-Pellets (E3-588-191-002) wurden 15 Stunden in 0,01 molarer H₂PtCl₆ imprägniert und eine Stunde lang in 5 % (L L⁻¹) H₂ in N₂ bei 500°C reduziert. Die Oberflächen nach der Behandlung sind in Abb. 9.23 und Abb. 9.24 aufgeführt.

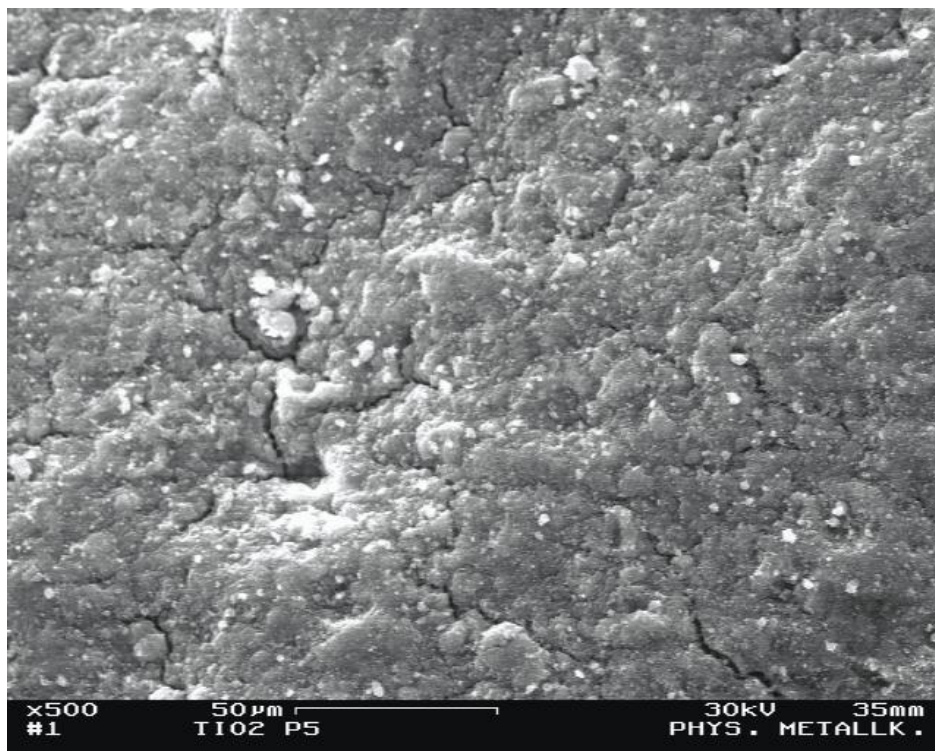


Abb. 9.23: TiO₂-Pellets (E3-588-191-002) nach Präparation in 500-facher Vergrößerung.

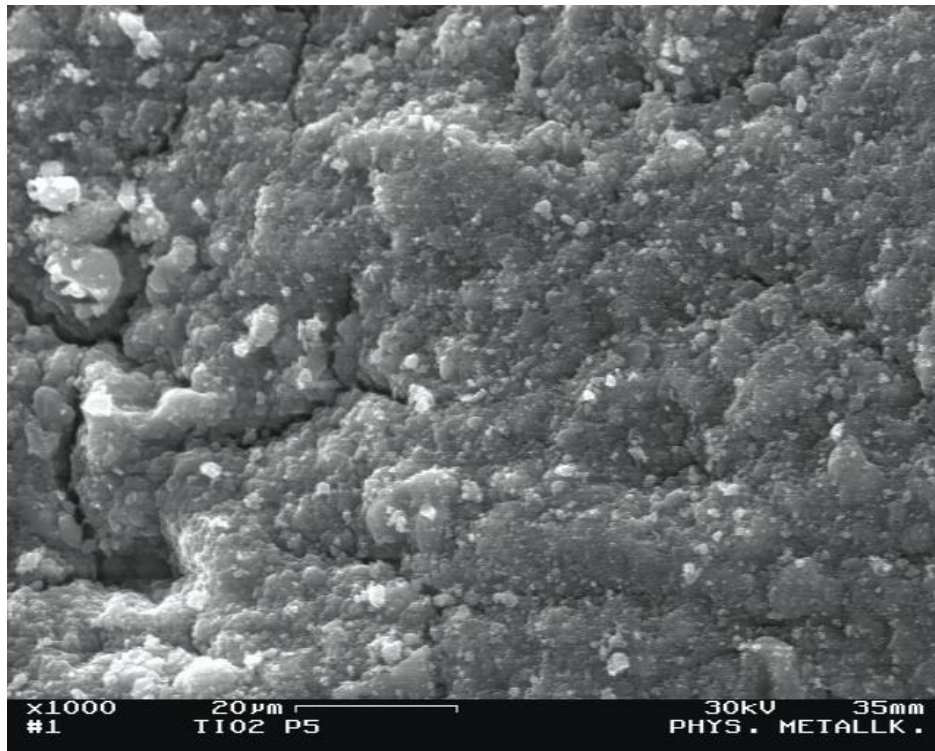


Abb. 9.24: TiO₂-Pellets (E3-588-191-002) nach Präparation in 1000-facher Vergrößerung.

Mit den präparierten TiO₂-Pellets wurden anschließend Korrosionsversuche durchgeführt (50 Stunden in Wasser bei 410 °C und 25 MPa). Die REM-Aufnahmen nach dem Korrosionsversuch zeigen Abb. 9.25 und Abb. 9.26.

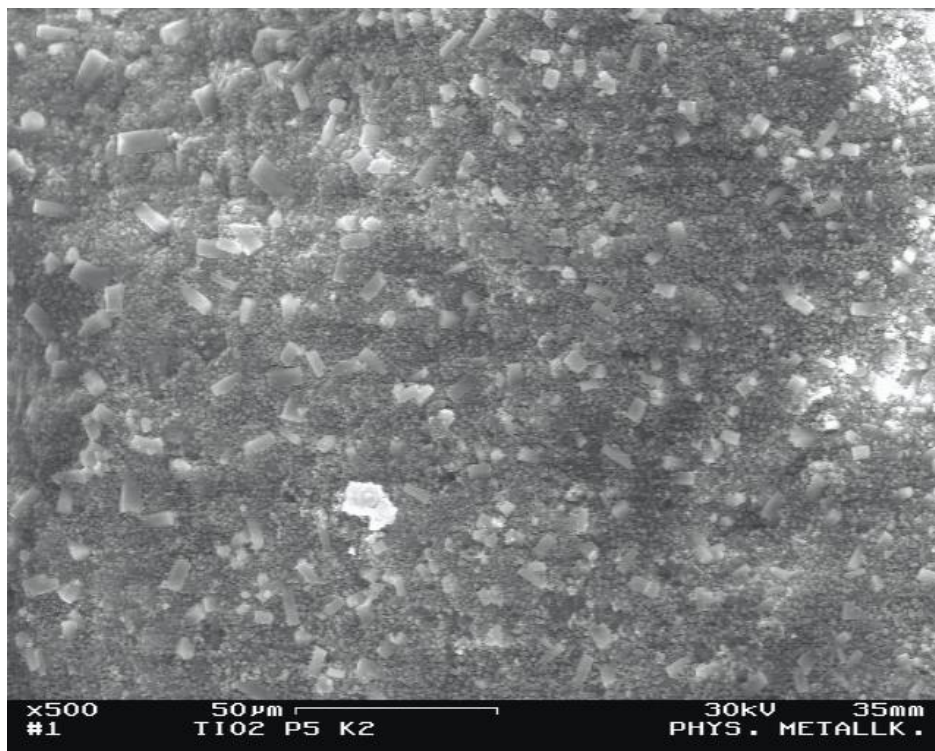


Abb. 9.25: TiO₂-Pellets (E3-588-191-002) nach Präparation und Korrosionsversuch in 500-facher Vergrößerung.

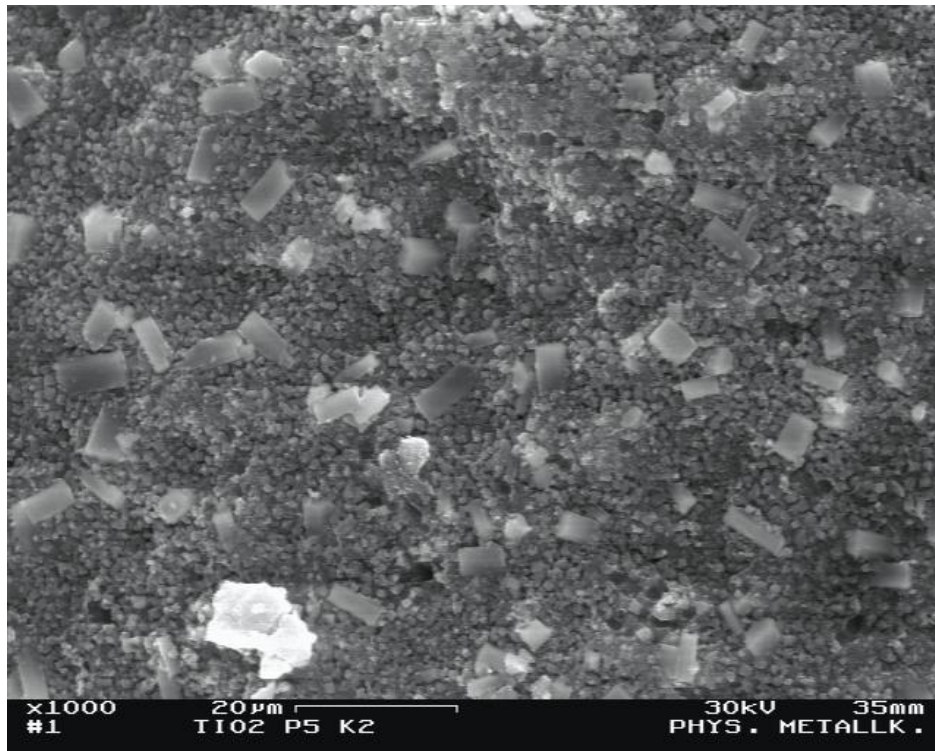


Abb. 9.26: TiO₂-Pellets (E3-588-191-002) nach Präparation und Korrosionsversuch in 1000-facher Vergrößerung.

Die TiO₂-Keramik **TiCatC** von **Sachtleben** zeigen Abb. 9.27 und Abb. 9.28.

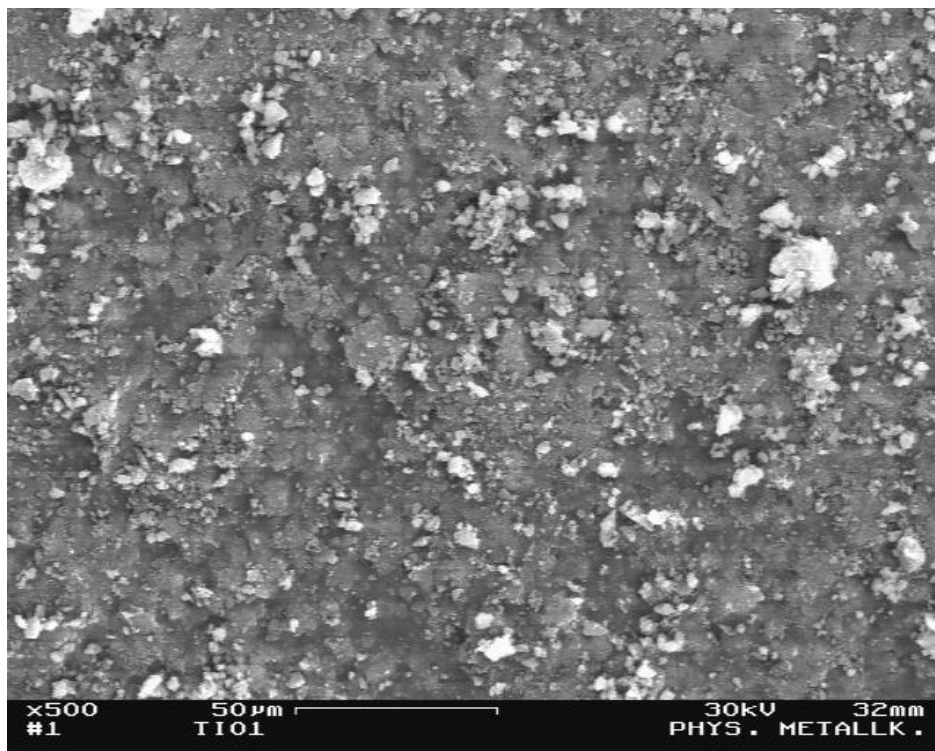


Abb. 9.27: TiCatC in 500-facher Vergrößerung.

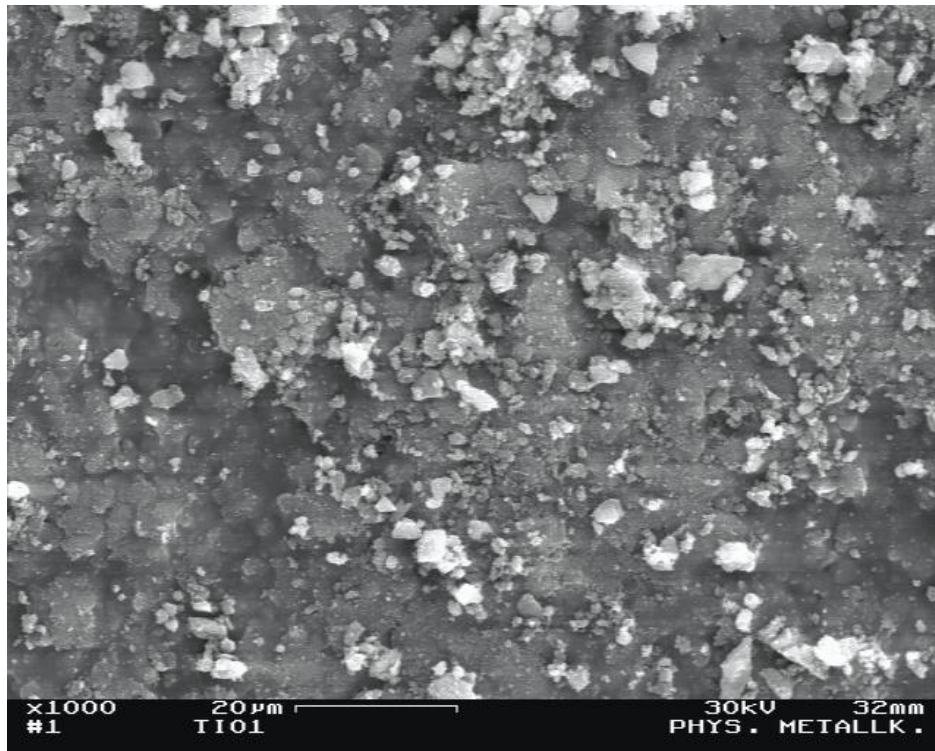


Abb. 9.28: TiCatC in 1000-facher Vergrößerung.

Die Oberflächen von TiCatC nach der Behandlung mit Wasser für 100 Stunden bei 410 °C und 25 MPa sind in Abb. 9.29 und Abb. 9.30 aufgeführt.



Abb. 9.29: TiCatC nach Korrosionsversuch in 500-facher Vergrößerung.



Abb. 9.30: TiCatC nach Korrosionsversuch in 1000-facher Vergrößerung.

Die TiO_2 -Keramik TiCatC wird in 0,01 molarer H_2PtCl_6 für 15 Stunden imprägniert und eine Stunde bei 500 °C im Wasserstoffstrom (5 % [L L^{-1}] H_2 in N_2) reduziert. Die REM-Aufnahmen nach der Präparation zeigen Abb. 9.31 und Abb. 9.32.

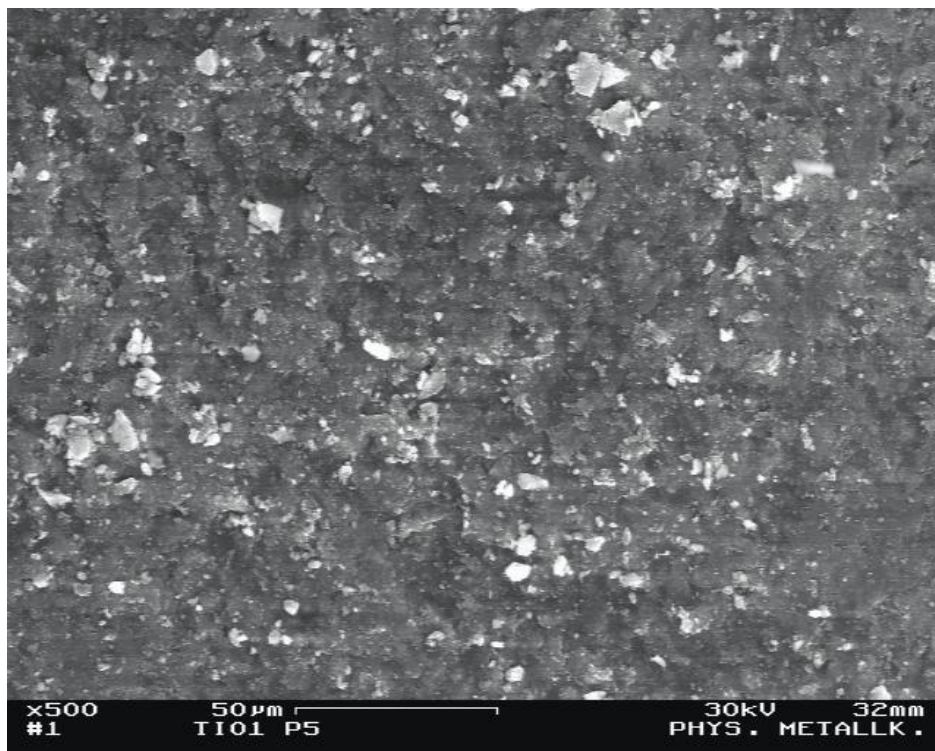


Abb. 9.31: TiCatC nach Präparation in 500-facher Vergrößerung.

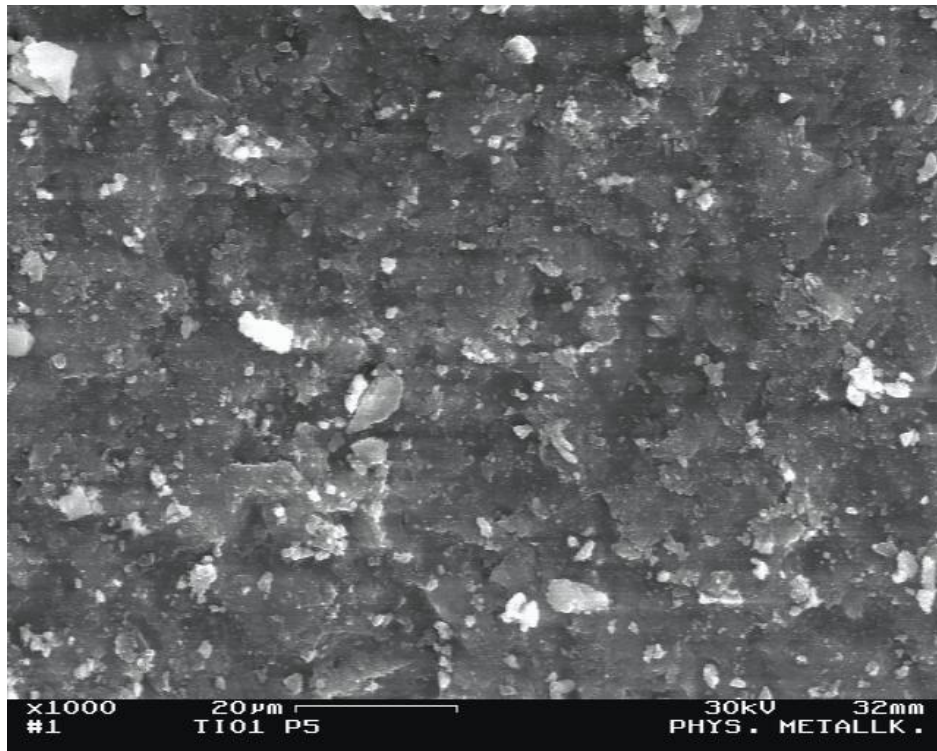


Abb. 9.32: TiCatC nach Präparation in 1000-facher Vergrößerung.

Die präparierte TiO_2 -Keramik TiCatC wird 50 Stunden lang Wasser von 410 °C und 25 MPa ausgesetzt. Die Oberflächen nach diesem Korrosionsversuch zeigen Abb. 9.33 und Abb. 9.34.



Abb. 9.33: TiCatC nach Präparation und Korrosionsversuch in 500-facher Vergrößerung.



Abb. 9.34: TiCatC nach Präparation und Korrosionsversuch in 1000-facher Vergrößerung.

Die REM-Aufnahmen der TiO_2 -Keramik mit der Bezeichnung **E3-619-022-004** von Sachtleben zeigen Abb. 9.35 und Abb. 9.36.

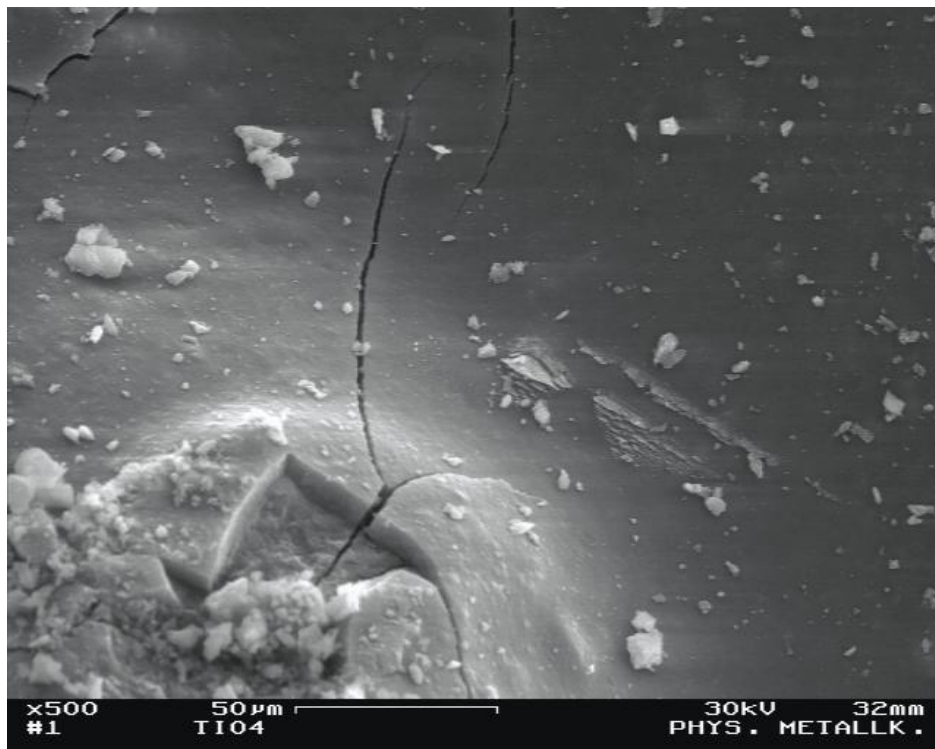


Abb. 9.35: TiO_2 (E3-619-022-004) bei 500-facher Vergrößerung.

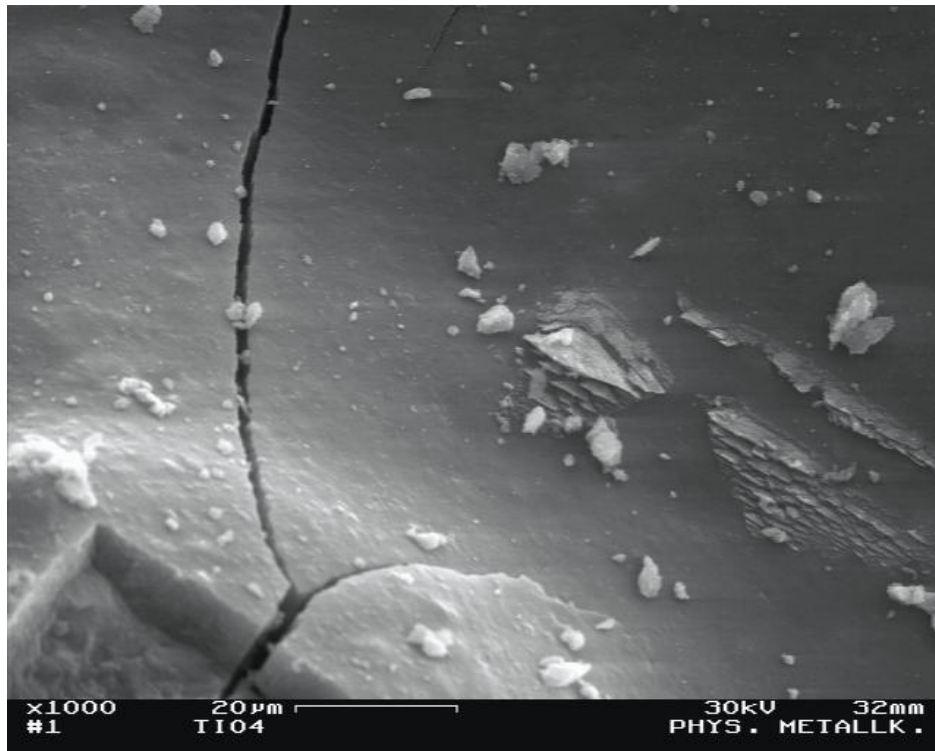


Abb. 9.36: TiO_2 (E3-619-022-004) bei 1000-facher Vergrößerung.

Die Oberflächen der TiO_2 -Keramik **E3-619-071-033** von Sachtleben zeigen Abb. 9.37 und Abb. 9.38.

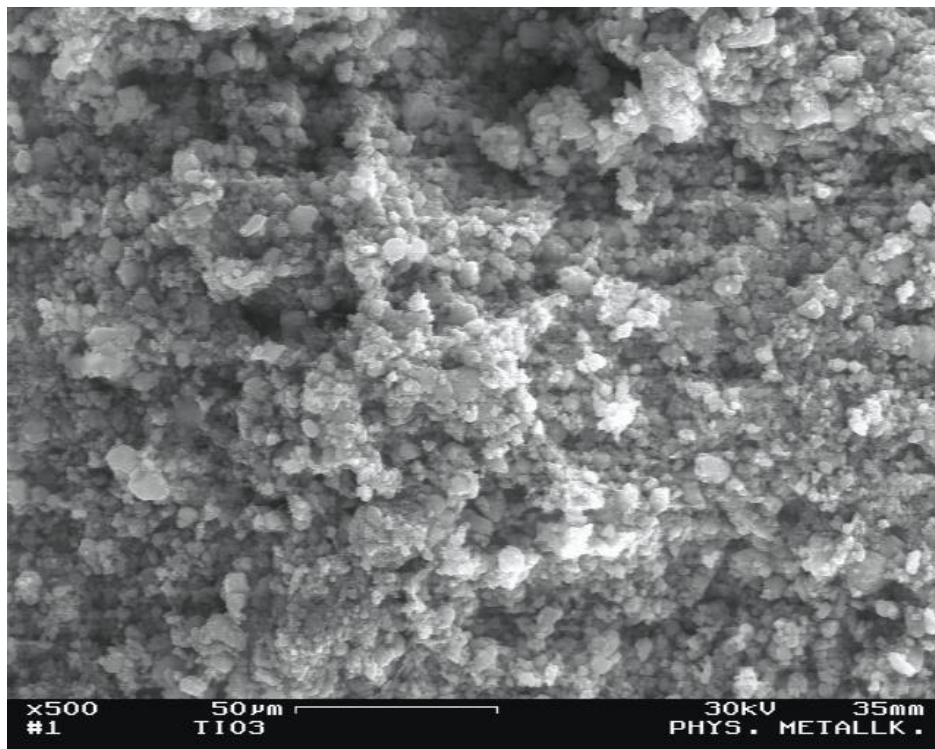


Abb. 9.37: TiO_2 (E3-619-071-033) in 500-facher Vergrößerung.

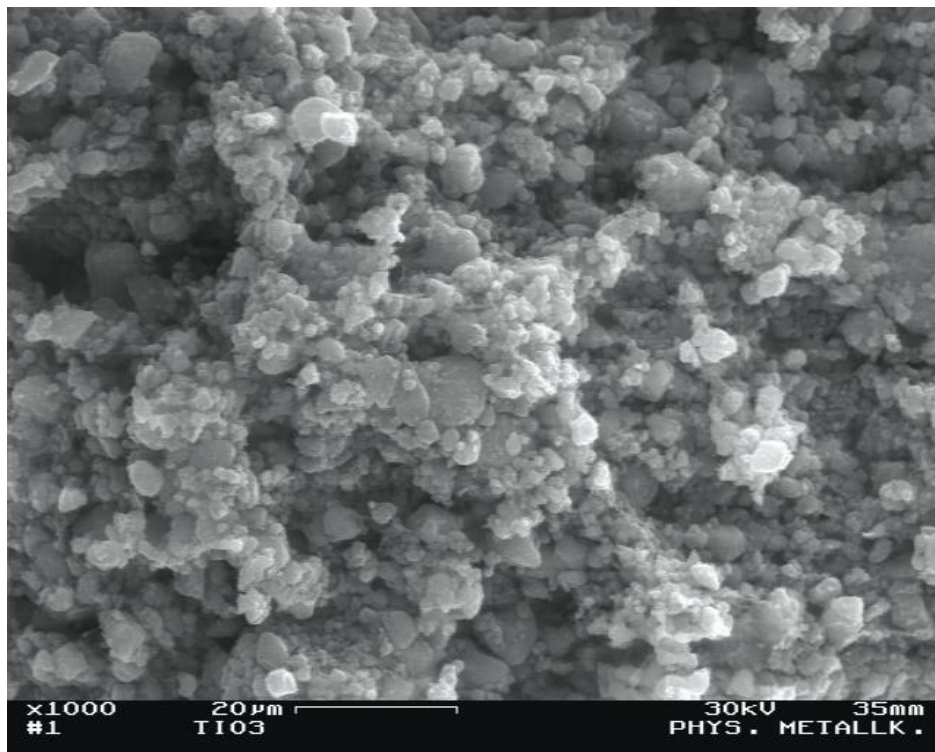


Abb. 9.38: TiO_2 (E3-619-071-033) in 1000-facher Vergrößerung.

9.1.3 REM-Aufnahmen herkömmlicher Materialien

Die REM-Aufnahmen eines industriell verwendeten Katalysators, **Palladiumoxid** auf Al_2O_3 , zeigt Abb. 9.39, denselben Katalysator nach 25 Stunden in überkritischem Wasser bei 380 °C und 25 MPa zeigt Abb. 9.40. Die Oberfläche ist nach dem Versuch feinkörniger, es lässt sich daraus schließen, dass Material aus dem Korngrenzbereich ausgewaschen wurde.

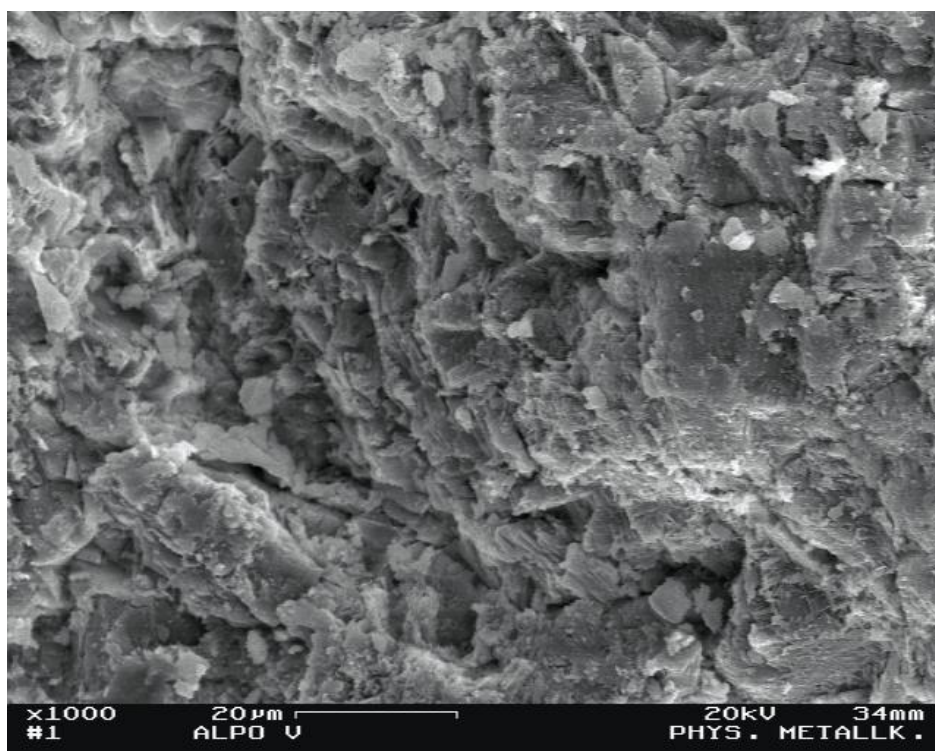


Abb. 9.39: PdO auf Al_2O_3 von Degussa in 1000-facher Vergrößerung.



Abb. 9.40: PdO auf Al₂O₃ von Degussa nach Korrosionsversuch in 1000-facher Vergrößerung.

Die REM-Aufnahmen eines **Katalysatorträgers** von **Südchemie** zeigt Abb. 9.41.

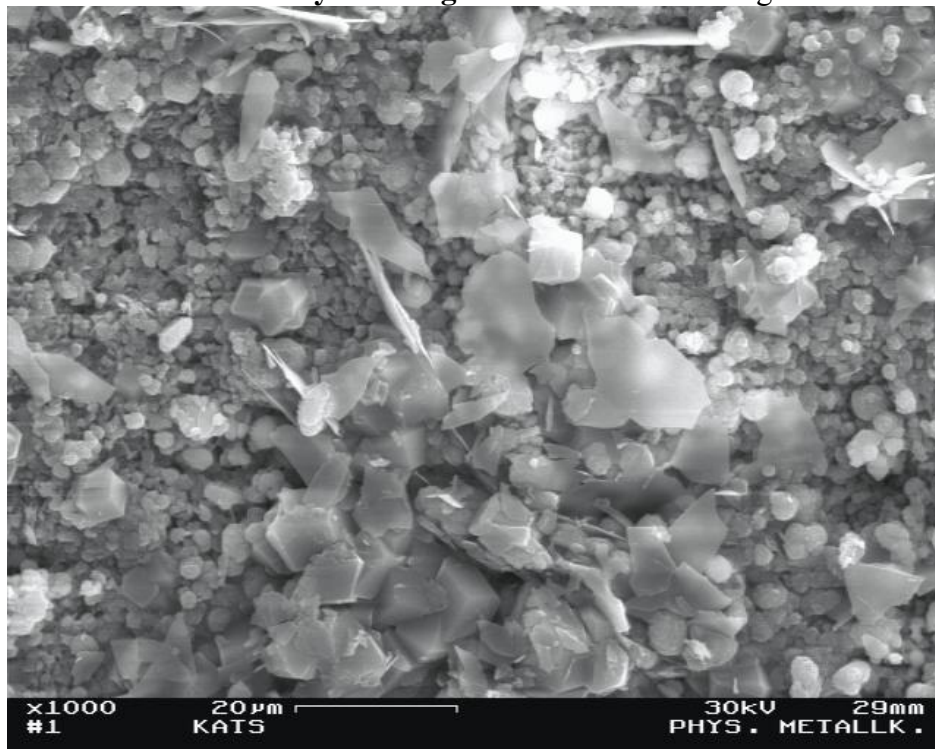


Abb. 9.41: Katalysatorträger von Südchemie in 1000-facher Vergrößerung.

Die REM-Aufnahmen einer **Aktivkohle** von **Degussa** zeigt Abb. 9.42.

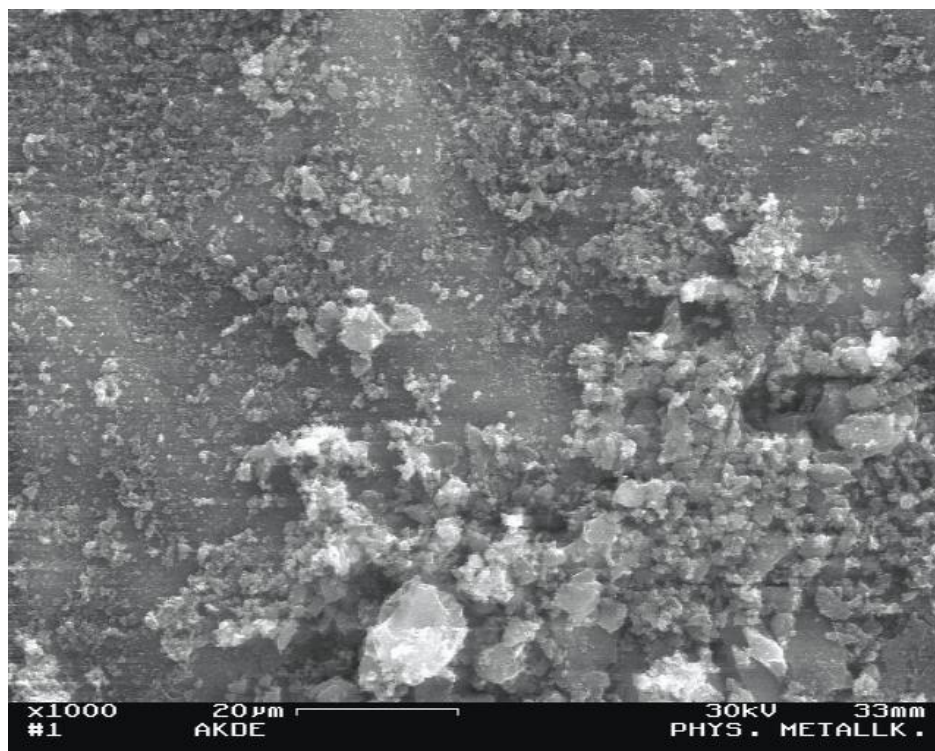


Abb. 9.42: Aktivkohle von Degussa in 1000-facher Vergrößerung.

9.2 Oberflächenuntersuchungen an den keramischen Materialien

Die Bestimmung der spez. Oberfläche der beständigen Materialien erfolgte nach BET durch Physisorption von Stickstoff. Die mittlere Porengröße und die Porengrößenverteilung wurden mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt.

Die spez. Oberflächen der Materialien sind in Tab. 5.1 bis 5.4 aufgeführt. Die Veränderung der spez. Oberflächen nach Korrosionsversuchen und Präparationen in Tab. 9.1.

Tab. 9.1: Spez. Oberflächen der aussichtsreichen Trägermaterialien nach BET.

	TiO ₂ -Pellets (E3-588-191-002)	TiCatC
ohne Behandlung	55 m ² g ⁻¹	52 m ² g ⁻¹
nach 100 h in Wasser bei 410 °C und 25 MPa	32 m ² g ⁻¹	33 m ² g ⁻¹
nach Präparation*	64 m ² g ⁻¹	53 m ² g ⁻¹
nach Präparation und 50 h bei 410 °C und 25 MPa	34 m ² g ⁻¹	34 m ² g ⁻¹

* 15 Stunden Imprägnierung in 0,01 molarer H₂PtCl₆ und einer Stunde Reduktion in 5 % (L L⁻¹) H₂ in N₂ bei 500 °C.

Die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie sind in Tab. 9.2 aufgeführt.

Tab. 9.2: Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie.

	TiO ₂ -Pellets (E3-588-191-002)	TiCatC
mittlere Porengröße	0,014 µm	0,015 µm
Porosität	37 %	44 %

9.3 XRD-Aufnahmen

Die Röntgendiffraktogramme wurden an einem Pulverdiffraktometer vom Typ STADI P der Firma STOE mit Strahlung der Cu K_α-Linie mit einer Wellenlänge von 154 pm bei einer Meßzeit von 4 mal 500 Sekunden aufgenommen. Die Diffraktogramme von TiO₂-Pellets (E3-588-191-002) und TiCatC zeigen Abb. 9.43 und Abb. 9.44.

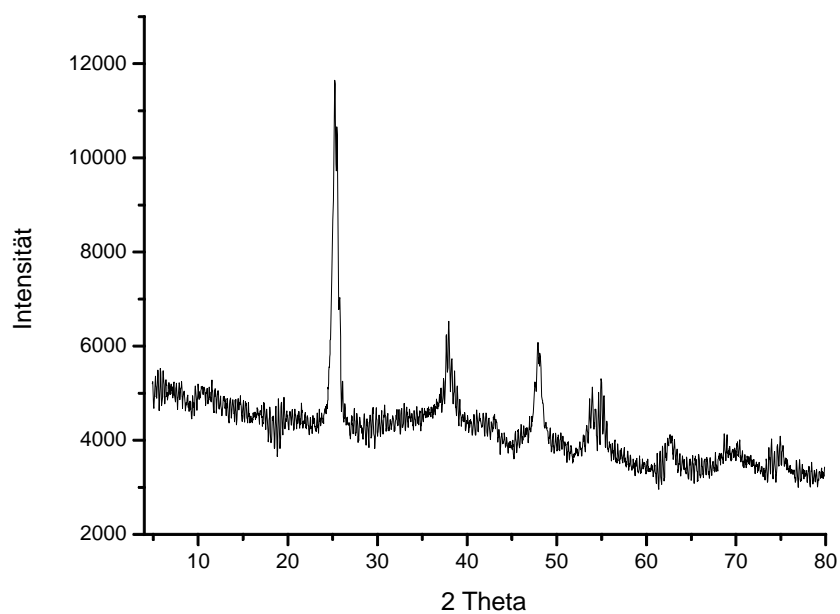


Abb. 9.43: Röntgendiffraktogramm von TiO₂-Pellets.

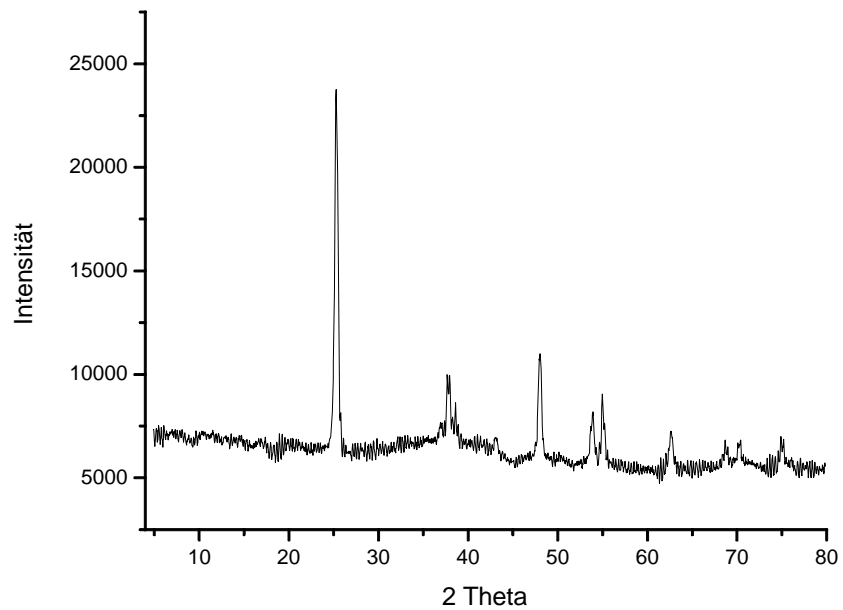


Abb. 9.44: Röntgendiffraktogramm von TiCatC.

Das TiO_2 in den untersuchten Keramiken liegt in der Modifikation Anatas vor. Abb. 9.45 zeigt die Reflexe des TiCatC mit denen aus der Literatur für reinen Anatas.

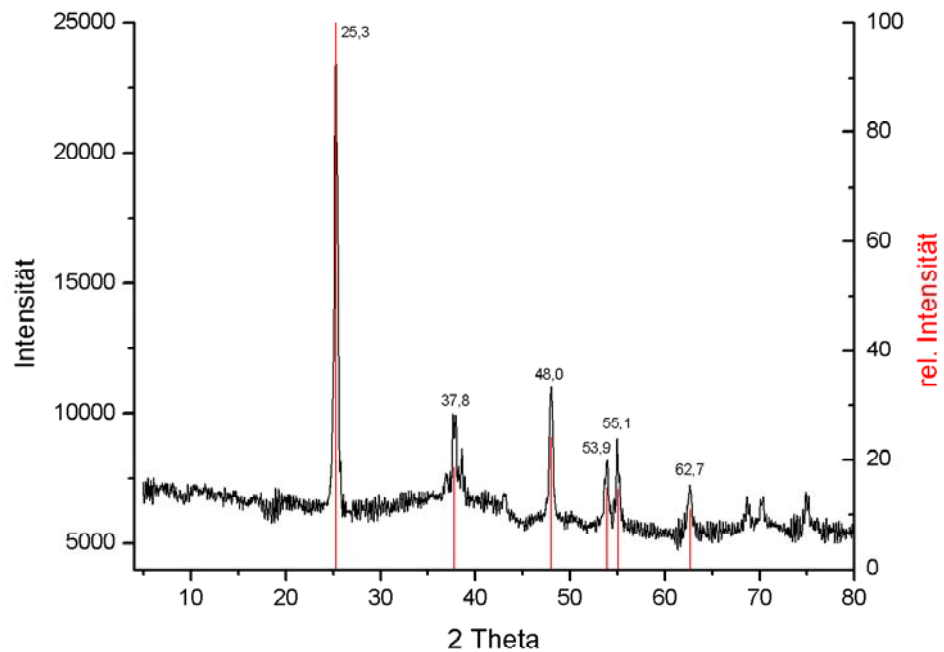


Abb. 9.45: Reflexe des TiCatC mit den Literaturwerten für reinen Anatas.

Wolfgang Henk

Hölgestr. 5

64283 Damstadt

30.04.2004

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt , dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Wolfgang Henk

Hölgestr. 5
64283 Damstadt
30.04.2004

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Wolfgang Henk
Geburtsdatum:	16.07.1971
Geburtsort:	Mayen
Anschrift:	Hölgesstr. 5 64283 Darmstadt
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schul Ausbildung:

1978 – 1982	Grundschule St. Martin in Ochtendung
1982 – 1993	Staatliches Gymnasium Mayen Abschluss: Abitur

Hochschulausbildung:

10/1993 – 06/1999	Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt Studiumsschwerpunkt: Chemische Technologie Nebenvertiefung: Makromolekulare Chemie
01/1999 – 06/1999	Diplomarbeit „Korrosionsuntersuchungen keramischer Materialien in nah- und überkritischem Wasser“ Abschluss: Dipl.-Ing., Gesamtnote: gut
seit 07/1999	Promotion am Institut für Chemische Technologie der TU Darmstadt „Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen und zur Esterverseifung sowie zum Verhalten von anorganischen Materialien in überkritischem Wasser“

Studienbegleitende Tätigkeiten:

04/1998 – 08/1998	Wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Elektrotechnik
08/1998 – 12/1998	Tätigkeit als Hilfwissenschaftler im Fachbereich Bauingenieurwesen
07/2001 – 06/2002	Wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Maschinenbau

Darmstadt, 30.04.2004